

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR
GENEVIÈVE RIVARD

CINÉTIQUE D'ADSORPTION DES CONTAMINANTS DE L'EAU BLANCHE
SUR LES FINES

NOVEMBRE 2011

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Avant-propos

De la pâte thermomécanique a été fractionnée avec un appareil de drainage dynamique Britt-jar. Les fines obtenues ont servi à recréer les conditions d'un circuit d'eau blanche en laboratoire. L'adsorption du polydadmac sur les fines caractérisées a eu lieu pour en déterminer le volume qui entraînait une saturation. Les isothermes obtenues avec le potentiel zêta et la demande cationique en présence d'acide polygalacturonique ont permis de déterminer le mécanisme d'adsorption.

Les modèles cinétiques ont permis d'analyser les résultats obtenus. Un modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs nous a permis d'évaluer la vitesse de réaction. L'ensemble de nos travaux vise à décontaminer l'eau blanche papetière pour en permettre sa réutilisation dans la machine à papier. La cinétique des contaminants sur les fines a été comparée à celles des matrices adsorbantes présentes dans le procédé. Les matrices possèdent une cinétique plus rapide que celle des fines.

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur Monsieur Bruno Chabot et mon co-directeur Monsieur Claude Daneault sans qui ce projet n'aurait pas eu la même qualité. Grâce à leur encadrement et leur compréhension ainsi que leur disponibilité, j'ai pu mener à bien ce projet d'envergure. J'exprime toute ma gratitude envers les professeurs du CRPP pour m'avoir permis de compléter ma maîtrise tout en s'adaptant aux imprévus, ils ont fait preuve d'une grande humanité et de compassion.

Je remercie grandement la compagnie Kruger Inc. et la Fondation NAPW de m'avoir soutenue grâce à leurs bourses d'étude qui m'ont aidée dans l'élaboration de mon mémoire. Un remerciement tout particulier aux professeurs qui avaient recommandé ma candidature soit : Bruno Chabot et Claude Daneault.

Je remercie également encore une fois Claude Daneault et Bruno Chabot pour m'avoir soutenue financièrement pour mon projet de recherche grâce aux bourses de la Chaire de recherche du Canada sur les papiers à valeur ajoutée et du Conseil de recherche en sciences Naturelles et en Génie du Canada.

On ne pourrait passer sous silence, l'aide précieuse que j'ai reçue de ma meilleure amie qui étudiait en maîtrise en même temps que moi et qui m'a encouragée à persévérer : Sana Oualid. Je dois aussi citer la contribution des autres collègues et amis d'étude qui m'ont encouragée avec des échanges d'idées fructueux et fréquents; ainsi que pour leur humour et leur camaraderie. Je remercie aussi mes parents qui m'ont encouragé et m'ont inculqué le sens du devoir et du travail.

Novembre 2011

Résumé

L'eau, considérée jadis comme une ressource naturelle inépuisable, est maintenant une ressource qu'il faut préserver. Nos travaux de recherche sont donc concentrés vers l'industrie manufacturière, plus particulièrement les usines papetières qui au Québec, sont les principaux consommateurs d'eau fraîche. La purification de l'eau blanche devient primordiale pour diminuer la quantité d'eau fraîche utilisée et la charge polluante des effluents rejetés. Le projet est orienté vers la valorisation et l'analyse de la cinétique d'adsorption des contaminants sur les fines de l'eau blanche. Les particules fines de pâte thermomécanique sont de charge négative. Une partie de l'agent de rétention utilisé dans la fabrication du papier se retrouve dans l'eau blanche et rend les fines cationiques. Le contaminant le plus nuisible retrouvé dans l'eau blanche provient du bois lui-même lors de sa transformation, soit l'acide polygalacturonique (PGA) qui est chargé négativement. L'adsorption se déroule dans le circuit d'eau blanche avant le recyclage de l'eau. Ces contaminants viennent altérer la qualité du papier et entraînent divers problèmes sur la machine. Notre objectif est de traiter l'eau blanche dans un réacteur à lit fluidisé afin d'éliminer ces substances avant qu'elles contaminent les fines cellulosiques. Dans notre procédé, des solides poreux sont fluidisés et doivent adsorber préférentiellement ces contaminants. La cinétique d'adsorption des contaminants sur les fines doit donc être déterminée afin d'évaluer la vitesse d'adsorption sur ces fines par rapport à la vitesse d'adsorption sur les adsorbants poreux. Des fines ont été produites par fractionnement selon deux méthodes. Les fines du Britt-jar présentent une morphologie en forme de flocon et les fines du Bauer McNett sont fibrillées. Les fines du Britt-jar sont plus représentatives des fines retrouvées en usine, car elles subissent une agitation modérée dans l'eau en comparaison avec celles du Bauer McNett. L'adsorption avec le polydadmac a été réalisée. L'isotherme d'adsorption du PGA sur les fines donne une saturation à 100 ppm de contaminants. Le modèle d'adsorption de Langmuir décrit bien le phénomène, le PGA se lie aux sites en surface et ensuite, il comble les sites restants dans les pores. L'adsorption est physique, réversible et monocouche. Pour ce qui est des modèles cinétiques, le modèle pseudo de deuxième ordre donne la meilleure concordance comparé au pseudo de premier ordre. L'adsorption rapide au départ est liée à l'adsorption de surface, ensuite l'adsorption se

produit dans les pores. Le modèle de diffusion intraparticulaire est applicable, mais la réaction d'adsorption de surface est limitée et est suivie par une adsorption dans les pores. Le modèle de cinétique basé sur le calcul des réacteurs est appliqué. La réaction se déroule dans un réacteur en cuvette. L'approximation de pseudo premier ordre est essentielle. La constante de vitesse de l'adsorption est déterminée en calculant la pente du graphique associé au calcul. La vitesse d'adsorption peut alors être déterminée. La constante d'équilibre est également identifiée pour le calcul de la constante de désorption. La courbe cinétique se compare au modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire. Ceci concorde avec les résultats précédents des isothermes et des modèles cinétiques.

Novembre 2011

1.1.1 Mots Clés

Eau blanche, fermeture des circuits d'eau, recirculation, adsorption, désorption, cinétique, fines, contaminants, environnement, traitement de l'eau, circuits d'eau blanche, isothermes, acide polygalacturonique, matières dissoutes et colloïdales.

Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements	iii
Résumé.....	iv
1.1.1 Mots Clés.....	v
Table des Matières	vi
Liste des Figures	xi
Liste des Tableaux.....	xiv
Liste des Équations	xv
Liste des Abréviations.....	xxii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Une ressource naturelle à préserver : l'eau	1
1.2 Le secteur des pâtes et papiers au Canada	1
1.3 Gestion responsable des eaux usées papetières	2
1.4 Le procédé de fabrication du papier	4
1.4.1 Mise en pâte.....	4
1.4.2 Procédé mécanique	4
1.4.3 Blanchiment des pâtes mécaniques	5
1.5 Partie humide de la machine à papier	5
1.6 L'eau blanche.....	6
1.7 Recyclage des eaux de procédés	7
1.8 La fermeture des circuits d'eau.....	7
1.8.1 Avantages	8
1.8.2 Inconvénients.....	8
1.8.2.1 Croissance bactérienne.....	9
1.8.2.2 Corrosion.....	9

1.8.2.3	Fonctionnement de la machine à papier et demande cationique.....	10
1.8.2.4	Drainage et floculation	10
1.9	Effets nuisibles sur la qualité du papier d'une eau recirculée.....	10
1.10	Procédé de traitement de l'eau blanche	11
1.10.1	Les traitements physico-chimiques.....	11
1.10.2	Les traitements biologiques	13
1.10.3	Le traitement fongique.....	15
1.10.4	Les procédés de traitement intégrés.....	15
1.11	Objectifs.....	18
Chapitre 2 - Revue de Littérature		19
2.1	Les fibres et fines cellulosiques	19
2.1.1	La porosité	20
2.1.2	La morphologie des fines de pâte mécanique.....	20
2.1.3	Structure macroscopique	21
2.1.3.1	La lamelle mitoyenne	21
2.1.3.2	Paroi primaire	21
2.1.3.3	La paroi secondaire	22
2.1.4	Structure microscopique	23
2.1.4.1	Lignine	23
2.1.4.2	Les hémicelluloses	24
2.1.4.3	La cellulose	25
2.2	Contaminants	26
2.2.1	Hydrates de carbone	28
2.2.2	Lignine.....	29
2.2.3	Les lignanes	29
2.2.4	Les extractibles lipophiliques	29
2.2.5	Ions organiques et inorganiques	32
2.3	Les circuits d'eau blanche d'une machine à papier	33
2.3.1	Circuit d'eau blanche primaire	34
2.3.2	Circuit d'eau blanche secondaire.....	35
2.3.3	Circuit d'eau blanche tertiaire	37

2.3.3.1	Élimination des matières en suspension.....	37
2.3.3.2	Traitement biologique	37
2.4	Les technologies de traitements des eaux de procédés papetiers.....	39
2.4.1	Traitements physico-chimiques	39
2.4.1.1	Sédimentation et flottation	39
2.4.1.2	Coagulation et précipitation	39
2.4.1.3	Adsorption.....	40
2.4.1.4	Oxydation chimique.....	40
2.4.1.5	Filtration par membrane.....	40
2.4.1.6	Ozonation	40
2.5	Approche de traitement proposée de l'eau blanche	41
2.5.1	Chimisorption	42
2.5.2	Physisorption	43
2.5.3	Interactions électrostatiques.....	44
2.5.3.1	Répulsion.....	44
2.5.3.2	Attraction.....	45
2.6	Théorie de l'adsorption.....	45
2.6.1	L'isotherme de Langmuir	46
2.6.2	L'isotherme de Freundlich.....	47
2.6.3	Les autres isothermes.....	47
2.7	Cinétique d'adsorption.....	50
2.7.1	Le pseudo de premier ordre	51
2.7.2	Le pseudo de deuxième ordre	51
2.7.3	Le modèle de Weber et Morris	52
2.7.4	Le modèle de Bangham	53
Chapitre 3 - Matériel et méthodes.....		55
3.1	Les matériaux.....	55
3.1.1	La pâte utilisée.....	55
3.1.2	Le polyadmac.....	55
3.1.3	L'acide polygalacturonique	56
3.2	Les appareils de mesures	57
3.2.1	Le fractionnement de la pâte.....	57

3.2.1.1	Le classificateur de fibres Bauer McNett.....	58
3.2.1.2	L'appareil de drainage dynamique Britt-Jar	58
3.2.2	L'analyseur de fibres	59
3.2.3	La microscopie optique.....	59
3.2.4	Les groupements carboxyliques	60
3.2.5	BET (Brunauer, Emmet et Teller)	60
3.2.6	Le réacteur d'adsorption en cuvée.....	61
3.2.7	La mesure du potentiel zêta	62
3.2.8	La demande cationique	62
3.3	Les méthodes expérimentales	62
3.3.1	Préparation et caractérisation des fibres et des fines	62
3.3.2	Préparation des solutions d'acide polygalacturonique	63
3.3.3	Détermination des isothermes d'adsorption de polyadmac sur les fines à l'aide de la mesure du potentiel zêta.....	63
3.3.4	Détermination des isothermes d'adsorption de PGA sur les fines saturées à l'aide de la mesure du potentiel zêta	64
3.3.5	Détermination des isothermes d'adsorption de PGA sur les fines saturées à l'aide de la mesure de la demande cationique.....	65
3.3.6	Essais de désorption du polyadmac et du PGA	65
3.3.7	Détermination des cinétiques d'adsorption de PGA.....	66
	Chapitre 4 - Résultats	67
4.1	Caractérisation des fibres et des fines	67
4.2	Simulation de la contamination des fines saturées de polyadmac par du PGA	72
4.2.1	Saturation des fines par le polyadmac	72
4.2.2	Impact du PGA sur le potentiel zêta des fines saturées de polyadmac.....	74
4.3	Isothermes d'adsorption du PGA sur les fines saturées.....	76
4.3.1	Impact de l'adsorption du PGA sur les fines	76
4.3.2	Isothermes d'adsorption du PGA sur les fines	80
4.4	La désorption	89
4.5	Cinétique d'adsorption.....	91
4.5.1	Les modèles cinétiques	93

4.5.1.1	Le pseudo premier ordre	93
4.5.1.2	Le pseudo deuxième ordre	94
4.5.1.3	Le modèle de Weber et Morris.....	97
4.5.1.4	Le modèle de Bangham.....	99
4.5.2	Le modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs	100
4.5.3	Modèle de diffusion en surface homogène.....	121
Chapitre 5 - Conclusions		127
Bibliographie.....		129
ANNEXE A		1
Proposition de conception du réacteur à lit fluidisé circulant.....		1
Modification chimique des supports adsorbants.....		1
Nettoyage et conditionnement des substrats d'acier inoxydables		1
Réaction électrochimique		1
Caractérisation des supports		2
Isothermes d'adsorption des billes.....		2
Cinétique d'adsorption des billes.....		3
Désorption du PGA des billes		3
La constante de vitesse des supports.....		3
Design du réacteur à lit fluidisé circulant		4
BIBLIOGRAPHIE A		13

Liste des Figures

Figure 1.1	Eau utilisée dans l'industrie manufacturière.....	1
Figure 1.2	Fermeture des circuits d'eau	9
Figure 1.3	Réacteur à lit fluidisé circulant	17
Figure 2.1	Fibres de bois	19
Figure 2.2	La paroi secondaire de la fibre.....	22
Figure 2.3	La structure de la lignine	23
Figure 2.4	Les unités de la lignine : a) alcool p-coumaryl, b) alcool coniféryl, c) alcool sinapyl	24
Figure 2.5	Principale structure des galactoglucomannanes	25
Figure 2.6	Principale structure des arabinoglucuronoxylanes	25
Figure 2.7	La cellulose	26
Figure 2.8	Acide polygalacturonique	27
Figure 2.9	Arabinogalactanes.....	28
Figure 2.10	Structure des acides résiniques : 1) acide abiétique, 2) acide lévopimarique, 3) acide pimarique, 4) acide dihydroabiétique, 5) tétrahydroabiétique, 6) acide déhydroabiétique.....	30
Figure 2.11	Structure des acides gras: Acide palmitique (16 :0), Acide stéarique (18 :0), Acide oléique (18 :1), Acide linoléique (18 :2).....	31
Figure 2.12	Structure d'un glycérol et d'un triglycéride.....	31
Figure 2.13	Circuits d'eau blanche de manière simplifiée.....	34
Figure 2.14	Circuit d'eau blanche primaire	35
Figure 2.15	Le circuit d'eau blanche secondaire.....	36
Figure 2.16	Chimisorption du SO ₂ sur α -Cr ₂ O ₃ (0001): Gauche) Vue latérale de la formation du sulfite après l'adsorption du SO ₂ avec la formation d'un lien S-Os plus long (1.77 Å), Centre et Droite) Vue de dessus des deux géométries (configurations).	43
Figure 2.17	Configurations atomiques de la physisorption avec l'axe d'une molécule de H ₂ perpendiculaire au-dessus d'un atome de carbone sur le mur CNT (10, 0) (A), au-dessus d'un hexagone avec un axe moléculaire perpendiculaire (B) et parallèle (C) à la surface hexagonale.	44
Figure 3.1	Molécule de polydadmac	56
Figure 3.2	Molécule d'acide polygalacturonique.....	57

Figure 3.3	Réacteur en cuvette	61
Figure 4.1	Microphotographies au microscope optique des fibres courtes (Parties de paroi qui ont été arrachées) du Bauer McNett R200, grossissement : 100X	68
Figure 4.2	Microphotographies au microscope optique des fines du Britt-Jar P150, grossissement : 100X	68
Figure 4.3	Groupements carboxyliques des fines	70
Figure 4.4	Groupements carboxyliques des fibres	70
Figure 4.5	Variation du potentiel zêta des fines en fonction de l'addition de POLYDADMAC	72
Figure 4.6	Variation du potentiel zêta des fines saturées de DADMAC en fonction de l'addition de PGA	75
Figure 4.7	Courbe d'étalonnage du PGA	78
Figure 4.8	Potentiel zêta en fonction de l'adsorption de PGA sur les fines	80
Figure 4.9	Isotherme d'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines	81
Figure 4.10	Isotherme de Langmuir linéarisé pour l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines	82
Figure 4.11	Isotherme de Freundlich linéarisé pour l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines	85
Figure 4.12	Isotherme de Redlich-Peterson linéarisé pour l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines	87
Figure 4.13	Isotherme de Tòth linéarisé pour l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines	88
Figure 4.14	Désorption du polydadmac	90
Figure 4.15	Désorption du PGA	91
Figure 4.16	Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption du PGA sur les fines	94
Figure 4.17	Modèle cinétique pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du PGA sur les fines	95
Figure 4.18	Adsorption du PGA en fonction de la racine carrée du temps	97
Figure 4.19	Modèle cinétique diffusion intraparticulaire (Weber et Morris) pour l'adsorption du PGA sur les fines	99
Figure 4.20	Modèle cinétique de Bangham pour l'adsorption du PGA sur les fines	100
Figure 4.21	Système réactif	104
Figure 4.22	Cinétique basée sur le calcul des réacteurs partie adsorption	115
Figure 4.23	Modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs partie adsorption	118

Figure 4.24	Cinétique basée sur le calcul des réacteurs partie désorption	121
Figure A.1	Montage expérimental pour la réaction électrochimique	2
Figure A.2	Réacteur à lit fluidisé circulant final.....	9

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 Normes de rejet des effluents.....	3
Tableau 4.1 Longueur et diamètre des fibres et fines provenant du Bauer McNett et du Britt-jar.....	67
Tableau 4.2 Résultats demande cationique.....	76
Tableau 4.3 Demande cationique sous forme de charge	77
Tableau 4.4 Demande cationique en mg.....	79
Tableau 4.5 Valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre	83
Tableau 4.6 Paramètres de Langmuir et la valeur de l'énergie libre d'adsorption pour le système acide polygalacturonique et fines	84
Tableau 4.7 Comparaison des modèles d'adsorption	89
Tableau 4.8 Résultats demande cationique cinétique d'adsorption du PGA sur les fines.....	92
Tableau 4.9 Résultats conversion de données cinétique d'adsorption du PGA sur les fines.....	92
Tableau 4.10 Modèle cinétique pseudo premier ordre	93
Tableau 4.11 Modèle cinétique pseudo deuxième ordre	95
Tableau 4.12 Comparaison modèles cinétiques pseudo premier et deuxième ordre	96
Tableau 4.13 Modèle cinétique de Weber et Morris	98
Tableau 4.14 Modèle cinétique de Bangham	99
Tableau 4.15 Tableau stoechiométrique pour un système en cuvette.....	110
Tableau 4.16 Tableau stoechiométrique des espèces chimiques	111
Tableau 4.17 Modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs adsorption	114
Tableau 4.18 Résultats constante de vitesse et vitesse d'adsorption	117
Tableau 4.19 Modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs désorption	120

Liste des Équations

$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e}$	Équation 2.1 46
$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Équation 2.2 47
$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e^\alpha}$	Équation 2.3 47
$q_e = \frac{q_m C_e}{(b + C_e^\alpha)^{1/\alpha}}$	Équation 2.4 48
$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_{eq} - Q_t)$	Équation 2.5 51
$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \frac{K_1 t}{2.303}$	Équation 2.6 51
$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_{eq} - Q_t)^2$	Équation 2.7 51
$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}}$	Équation 2.8 51
$Q_t = K_i \times t^{0.5}$	Équation 2.9 52
$\text{Log} \log \left(\frac{C_0}{C_0 - (Q_t m)} \right) = \text{Log} \left(\frac{K_B m}{2.303 \times V} \right) + \alpha \log t$	Équation 2.10 53
$\text{Concentration (eq/L)} = \frac{\text{Vol. titrant (mL)} \times \text{Conc. titrant (eq/L)}}{\text{Vol. échant. (mL)}}$	Équation 4.1 76
$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W}$	Équation 4.2 76
$C_e \text{ (mg/L)} = 203119 * C_e \text{ (eq/L)} - 3,5671$	Équation 4.3 78
$C_e \text{ (mg/L)} = 196016 * C_e \text{ (eq/L)}$	Équation 4.4 78
$\text{PZ(mV)} = -0,388 * C_{\text{ads}} \text{ (mg/L)} + 18,83$	Équation 4.5 79
$1 + bC_e = \frac{q_m b C_e}{q_e}$	Équation 4.6 81

$$\frac{1+bC_e}{bq_m} = \frac{C_e}{q_e} \quad \text{Équation 4.7 81}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Équation 4.8 81}$$

$$0,0172q_e = \frac{0,994C_e}{1+0,994C_e} \quad \text{Équation 4.9 82}$$

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad \text{Équation 4.10 83}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT(\ln b + 4,02) \quad \text{Équation 4.11 84}$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} * \ln C_e + \ln K_F \quad \text{Équation 4.12 85}$$

$$\ln \left(\frac{q_m C_e}{q_e} - 1 \right) = \ln b + \alpha * \ln C_e \quad \text{Équation 4.13 86}$$

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_m} \right) = \ln C_e + \frac{1}{\alpha} \ln (b + C^\alpha) \quad \text{Équation 4.14 87}$$

$$r = k [A] * [B] \quad \text{Équation 4.15 103}$$

$$F_{a0} + G_a - F_a = \frac{dN_a}{dt} \quad \text{Équation 4.16 104}$$

$$G_a = r_a V \quad \text{Équation 4.17 104}$$

$$\Delta G_{a1} = r_{a1} \Delta V_1 \quad \text{Équation 4.18 105}$$

$$G_a = \sum_{b=1}^M \Delta G_{ab} = \sum_{b=1}^M \Delta r_{ab} \Delta V_b \quad \text{Équation 4.19 105}$$

$$G_a = \int_0^V r_a dV \quad \text{Équation 4.20 105}$$

$$F_{a0} - F_a + G_a = \frac{dN_a}{dt} \quad \text{Équation 4.21 105}$$

$$F_{a0} - F_a + \int_0^V r_a dV = \frac{dN_a}{dt}$$

Équation 4.22 106

$$\frac{dN_a}{dt} = \int_0^V r_a^* dV$$

Équation 4.23 106

$$\frac{dN_a}{dt} = r_a^* V$$

Équation 4.24 106

$$\frac{1}{V} \frac{dN_a}{dt} = r_a$$

Équation 4.25 107

$$-r_a = k_a^* C_a$$

Équation 4.26 107

$$V = V_0$$

Équation 4.27 107

$$X_a = \frac{\text{moles de A réagit}}{\text{moles de A alimentées}}$$

Équation 4.28 107

$$\text{Moles de A consommées} = N_{a0}^* X$$

Équation 4.29 108

$$N_a = N_{a0} - N_{a0} X$$

Équation 4.30 108

$$N_a = N_{a0} - N_{a0} X = N_{a0} (1 - X)$$

Équation 4.31 108

$$\frac{r_a}{-a} = \frac{r_b}{-b} = \frac{r_c}{c}$$

Équation 4.32 109

$$\frac{b}{a} (N_{a0} X)$$

Équation 4.33 110

$$N_b = N_{b0} - \frac{b}{a} (N_{a0} X)$$

Équation 4.34 110

$$N_b = \Theta_b N_{a0} - \frac{b}{a} (N_{a0} X)$$

Équation 4.35 110

$$N_b = N_{a0} (\Theta_b - X)$$

Équation 4.36 111

$$N_c = N_{c0} + \frac{c}{a} N_{a0} X$$

Équation 4.37 111

$$N_c = N_{a0} X$$

Équation 4.38 111

$$C_a = \frac{N_a}{V} \quad \text{Équation 4.39 111}$$

$$C_a = C_{a0}(1 - X) \quad \text{Équation 4.40 112}$$

$$C_b = C_{a0}(\Theta_b - X) \quad \text{Équation 4.41 112}$$

$$C_b \approx C_{a0} * \Theta_b = C_{b0} \quad \text{Équation 4.42 112}$$

$$C_c = C_{a0} * X \quad \text{Équation 4.43 112}$$

$$C_a = \frac{N_a}{V} = \frac{N_a}{V_0} \quad \text{Équation 4.44 112}$$

$$\frac{1}{V_0} \left(\frac{dN_a}{dt} \right) = \frac{dN_a / V_0}{dt} = \frac{dC_a}{dt} \quad \text{Équation 4.45 112}$$

$$-\frac{dC_a}{dt} = r_a = k_a C_a \quad \text{Équation 4.46 113}$$

$$-\int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a} = \int_0^t k_a dt \quad \text{Équation 4.47 113}$$

$$\text{Ln} \frac{C_{a0}}{C_a} = k_a t \quad \text{Équation 4.48 113}$$

$$C_a = C_{a0} * e^{-k_a t} \quad \text{Équation 4.49 113}$$

$$N_c = N_{a0} * X = N_{a0} - N_a \quad \text{Équation 4.50 113}$$

$$C_c = \frac{N_c}{V} = \frac{N_c}{V_0} = C_{a0} - C_a = C_{a0} - C_{a0} e^{-k_a t} = C_{a0} (1 - e^{-k_a t}) \quad \text{Équation 4.51 113}$$

$$\text{Ln} C_c = \text{Ln} (C_{a0} - C_{a0} e^{-k_a t}) \quad \text{Équation 4.52 113}$$

$$\text{Ln} \frac{C_{a0} - C_c}{C_{a0}} = -k_a t \quad \text{Équation 4.53 114}$$

$$\text{Ln} \frac{C_{a1}}{C_{a0}} = -k_a t_1 \quad \text{Équation 4.54 115}$$

$$\text{Ln} \frac{C_{a2}}{C_{a0}} = -k_a t_2 \quad \text{Équation 4.55 115}$$

$$\text{Ln} C_{a2} - \text{Ln} C_{a1} = -k_a (t_2 - t_1) \quad \text{Équation 4.56 116}$$

$$-k_a = \frac{\ln C_{a2} - \ln C_{a1}}{t_2 - t_1} = -\frac{\ln\left(\frac{C_{a1}}{C_{a2}}\right)}{t_2 - t_1}$$

Équation 4.57 116

$$k_a = \frac{\ln\left(\frac{C_{a1}}{C_{a2}}\right)}{t_2 - t_1}$$

Équation 4.58 116

$$r_c = k_{-a} C_c$$

Équation 4.61 119

$$K = \frac{C_{ce}}{C_{ae}} = \frac{r_a / k_{-a}}{r_a / k_a}$$

Équation 4.62 119

$$K = \frac{k_a}{k_{-a}}$$

Équation 4.63 119

$$k_{-a} = \frac{k_a}{K}$$

Équation 4.64 119

$$r_{\text{équilibre}} = \frac{(C_{a80} - C_{a0,666})}{(t_{80} - t_{0,666})} = 1,386E - 08 \text{ mol} / L * \text{min}$$

Équation 4.65 120

$$K = -\frac{r_c}{C_{c80}} = -2,829E - 05 \text{ min}^{-1}$$

Équation 4.66 120

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\rho_p}\right) \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad 0 \leq r \leq R \quad t \geq 0$$

Équation 4.67 122

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad r = 0$$

Équation 4.68 123

$$\frac{R \rho_p}{3} \frac{\partial q_e}{\partial t} = D_s \rho_p \frac{\partial q_t}{\partial r} = k_f (c_l - c_s) \quad r = R$$

Équation 4.69 124

$$q = q_s, \quad c = c_s, \quad q_s = \frac{q_m b c_s}{1 + b c_s} \quad r = R$$

Équation 4.70 124

$$\frac{R}{3} \frac{\partial q_e}{\partial t} = D_s \frac{\partial q_t}{\partial r} = k_f (c_l - c_s)$$

Équation 4.71 124

$$\frac{R}{3} \partial r = D_s \frac{\partial q_l}{\partial q_e} = k_f (c_l - c_s) \partial t \quad . \quad \text{Équation 4.72 124}$$

$$\frac{1}{3} \int_0^R R \partial r = D_s \frac{\partial q_l}{\partial q_e} = k_f (c_l - c_s) \partial t \quad \text{Équation 4.73 125}$$

$$\frac{1}{3} \frac{R^2}{2} = D_s \frac{\partial q_l}{\partial q_e} = k_f (c_l - c_s) \partial t \quad \text{Équation 4.74 125}$$

$$\frac{R^2}{6} \partial q_e = D_s \partial q_l = k_f (c_l - c_s) \partial t \quad \text{Équation 4.75 125}$$

$$\frac{R^2}{6} \int_0^{q_e} \partial q_e = D_s \int_0^{q_l} \partial q_l = k_f \int_0^t (c_l - c_s) \partial t \quad \text{Équation 4.76 125}$$

$$\frac{R^2}{6} \log q_e = D_s \log q_l = -k_f t + \log(c_l - c_s) \quad \text{Équation 4.77 125}$$

$$\frac{\log q_e}{\log q_l} = \frac{6D_s}{R^2} = -k_f t + \log(c_l - c_s) \quad \text{Équation 4.78 125}$$

$$\log(q_e - q_l) = \frac{R^2}{6D_s} (-k_f t + \log(c_l - c_s)) \quad \text{Équation 4.79 125}$$

$$\int_{\Delta V}^{\Delta V} r_a dV = r_a \Delta V \quad \text{Équation A.1 5}$$

$$\frac{dN_a}{dt} = 0 \quad \text{Équation A.2 5}$$

$$F_a(y) - F_a(y + \Delta y) + r_a \Delta V = 0 \quad \text{Équation A.3 5}$$

$$\Delta V = A \Delta y \quad \text{Équation A.4 5}$$

$$-\left[\frac{F_a(y + \Delta y) - F_a(y)}{\Delta y} \right] = -Ar_a \quad \text{Équation A.5 5}$$

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right] = \frac{df}{dx} \quad \text{Équation A.6 5}$$

$$-\frac{dF_a}{dy} = -Ar_a \quad \text{Équation A.7 6}$$

$$\frac{dF_a}{dy} = Ar_a \quad \text{Équation A.8 6}$$

$$\frac{dF_a}{dV} = r_a \quad \text{Équation A.9 6}$$

$$\frac{dF_a}{dV} = r_a \quad \text{Équation A.10 6}$$

$$\frac{dF_a}{dV} = \frac{d(C_a \nu_0)}{dV} = \nu_0 \frac{dC_a}{dV} = r_a \quad \text{Équation A.11 7}$$

$$-\frac{\nu_0 dC_a}{dV} = -r_a = k_a C_a \quad \text{Équation A.12 7}$$

$$-\frac{\nu_0}{k_a} \left(\frac{dC_a}{C_a} \right) = dV \quad \text{Équation A.13 7}$$

$$-\frac{\nu_0}{k_a} \int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a} = \int_0^V dV \quad \text{Équation A.14 7}$$

$$V = \frac{\nu_0}{k_a} \ln \frac{C_{a0}}{C_a} \quad \text{Équation A.15 7}$$

$$D_{sphere} = \frac{6}{a_v}, \text{ donc } a_v = 2000 \quad \text{Équation A.16 8}$$

$$R_H = \frac{\varepsilon}{a_v(1 - \varepsilon)} \quad \text{Équation A.17 8}$$

Liste des Abréviations

AOX	Halogénures organiques adsorbables
BET	Brunauer, Emmet et Teller
BPC	Biphényle polychloré
COHA	Composés organiques halogénés adsorbables
COT	Carbone organique total
DBO	Demande biochimique en oxygène
DBO ₅	Demande biochimique en oxygène mesurée sur une période de 5 jours
DCO	Demande chimique en oxygène
Dioxine	Dibenzodioxines polychlorées
Furane	Dibenzofuranes polychlorés
EDTA	Acide éthylène-diamine-tetraacétique
eq	Équivalent (1 mole de particules chargées)
FQA	Analyseur de la qualité des fibres
HCl	Chlorure d'hydrogène
M	Molaire (mol/L)
MES	Matières en suspension
MDC	Matières dissoutes et colloïdales
N	Normal (eq/L)
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
PGA	Acide polygalacturonique
Polydadmac	Poly(diallyldimethylammonium chloride)
ppm	Partie par million (mg/L)
PTM	Pâte thermomécanique

SS	Solides en suspension
SRT	Soufre réduit total
tpb	Tonne métrique de production de pâte blanchie
UTa	Unité toxique aiguë

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Une ressource naturelle à préserver : l'eau

L'environnement occupe une place prépondérante actuellement dans l'esprit des décideurs, des chercheurs et de la population. Le Canada possède d'importantes ressources naturelles, dont l'eau. L'eau vient combler les besoins de divers utilisateurs : industriels, domestiques et agricoles [1]. Les Canadiens viennent en deuxième position des consommateurs d'eau en utilisant approximativement 1 650 m³ d'eau douce par habitant par année [1]. L'approvisionnement en eau potable est menacé en raison de multiples facteurs. Parmi ceux-ci, on compte les sécheresses, l'accroissement de la population, les changements climatiques, la consommation de l'industrie etc. [2]. La pollution générée par les utilisateurs d'eau engendre donc des problèmes qui se répercutent sur la qualité de l'eau au Canada. Des politiques et des stratégies sont et seront mises en œuvre pour palier à ce problème qui grandit d'année en année [1].

1.2 Le secteur des pâtes et papiers au Canada

La quantité totale d'eau utilisée par l'industrie manufacturière canadienne en 2005 était de 7 779 millions m³ (Mm³) dont 33,4% pour l'industrie papetière à elle seule, ce qui démontre sa très forte contribution. La Figure 1.1 montre une répartition des prélèvements d'eau par divers secteurs industriels en 2005 [3].

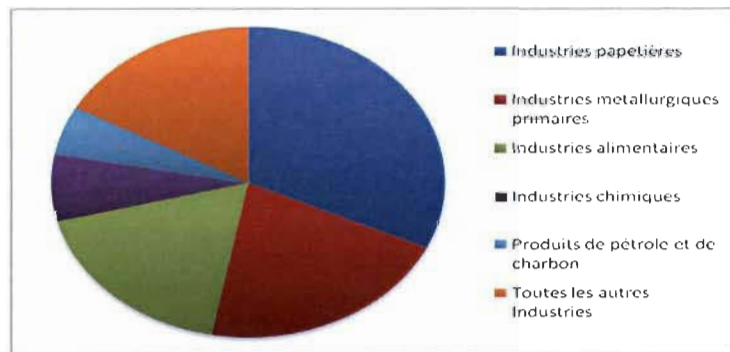


Figure 1.1 Eau utilisée dans l'industrie manufacturière

En 2007, 52 usines de pâtes et papiers étaient en opération au Québec avec une production totale d'environ 10,38 millions de tonnes métriques (pâte, papier et carton). L'eau fraîche consommée dans les usines était de 48,7 m³/tonne de production en 2006. Cette quantité doit diminuer pour la protection de l'environnement et la préservation de la ressource naturelle [4], d'où l'objectif de notre projet.

1.3 Gestion responsable des eaux usées papetières

Le premier règlement sur les fabriques de pâtes et papiers a été adopté en 1979. À l'intérieur de ce règlement, on retrouvait les normes environnementales en lien avec les effluents. Les fabriques avaient l'obligation de surveiller la qualité des effluents et de fournir un rapport mensuel au ministre. Une version révisée de ce règlement a été adoptée en 1992. L'entrée en vigueur s'est réalisée progressivement jusqu'au 31 décembre 1996. Le but de cette révision était de mettre en vigueur certaines normes de l'ancien règlement, de renforcer les normes désuètes et de rencontrer de nouvelles problématiques. L'obligation d'autosurveillance était étendue aux eaux usées. Le Québec décida en 1993 que les fabriques de pâtes et papiers devaient avoir le permis environnemental d'exploitation renouvelable intitulé «Attestation d'assainissement». Cette attestation venait encadrer la phase d'exploitation de l'usine : normes de rejets, exigences de suivi, études visant la réduction des rejets, etc. La troisième version du règlement sur les fabriques de pâtes et papiers fut adoptée en octobre 2007. Elle est entrée en vigueur en novembre de la même année. La visée principale de cette modification était d'harmoniser le calcul des limites de rejets avec celui de la réglementation fédérale. Certaines obligations d'autosurveillance furent allégées. Une évaluation de conformité est effectuée par le Ministère sur les données d'autosurveillance et, chaque année, le Ministère vérifie la validité des données pour quelques usines.

Les règlements sur les fabriques de pâtes et papiers comportent la totalité des normes environnementales, ce qui comprend les normes de gestion des eaux usées. Ces règlements établissent des normes de rejets : matières en suspension (MES), demande biochimique en oxygène (DBO₅), composés organiques (COHA), hydrocarbures

pétroliers C10-C50, BPC, dioxines et furanes chlorés, pH, toxicité aiguë et température. Les normes relatives aux effluents sont présentées dans le Tableau 1.1 [4].

Tableau 1.1 Normes de rejet des effluents

Paramètre			Fabriques ¹	
			existantes ²	nouvelles ³
MES⁴	quotidienne	(kg/t)	16	6
	moyenne	(kg/t)	8	3
	quotidienne ⁵	(kg/t)	14,2	5,3
	mensuelle ⁵	(kg/t)	7,1	2,7
DBO₅⁴	quotidienne	(kg/t)	8	4
	moyenne	(kg/t)	5	2,5
	quotidienne ⁵	(kg/t)	7,1	3,6
	mensuelle ⁵	(kg/t)	4,5	2,2
COHA⁴	quotidienne	(kg/tpb)	1	0,3
	moyenne	(kg/tpb)	0,8	0,25
	quotidienne ⁵	(kg/tpb)	0,85	0,25
	mensuelle ⁵	(kg/tpb)	0,7	0,2
BPC		(µg/l)	3	3
D et FC⁶		(pg/l)	15	15
Hydrocarbures⁴ Pétroliers C10-C50		(mg/l)	2	2
Toxicité aiguë⁴ (sur la truite arc-en-ciel)		(UTa)	1	1
pH⁴			6 ≤ pH ≤ 9,5	6 ≤ pH ≤ 9,5
Température⁴		(°C)	<65	<65

1 En vertu d'un décret gouvernemental, les normes ne s'appliquent pas aux fabriques qui rejettent leurs effluents finals dans un ouvrage d'assainissement de la Ville de Montréal.

2 Fabriques construites avant le 22 octobre 1992.

3 Fabriques construites avant le 21 octobre 1992.

4 La norme ne s'applique pas aux fabriques qui rejettent leurs effluents finals dans un réseau municipal d'égouts domestiques ou combinés.

5 Norme en vigueur à partir du 1er novembre 2007.

6 Valeur exprimée en équivalent toxique à la 2, 3, 7, 8 TCDD (OTAN, 1988).

En ce qui a trait aux MES, à la DBO₅ et aux COHA, les normes de rejets sont transformées de limites de rejets en charge (kg) à respecter : Pour la période allant du 1er janvier au 31 octobre 2007, deux limites devaient être respectées chaque jour. La première est une limite quotidienne qui se compare à la perte nette quotidienne totale et la seconde est une limite moyenne qui est comparée à une perte nette moyenne. À partir du 1er novembre 2007, une limite quotidienne et une limite mensuelle sont à respecter. La limite quotidienne est comparée à la perte quotidienne totale et la limite mensuelle à la perte mensuelle totale [4].

1.4 Le procédé de fabrication du papier

La production du papier comporte diverses étapes. L'eau occupe une fonction primordiale dans le procédé tel que démontré ci-après.

1.4.1 Mise en pâte

La séparation des fibres, qui sont retenues par la lignine, s'effectue par divers procédés (mécanique, chimique, recyclage). La fabrication de la pâte recyclée se réalise à l'aide d'un tritrateur. Le tritrateur est une grande cuve dans laquelle sont disposés les papiers et les cartons à recycler, de l'eau, de la vapeur et parfois des produits chimiques. Premièrement, les contaminants sont extraits. La pâte est par la suite tamisée et épurée afin d'éliminer les particules indésirables. La pâte peut aussi être désencrée à l'aide de produits chimiques lorsque la qualité du produit l'exige. L'encre est retirée de la pâte par lavage ou par flottation. Ces procédés se comparent au moins polluant des procédés de mise en pâte mécanique. Dans le cadre de ce projet, nous travaillerons avec des pâtes mécaniques.

1.4.2 Procédé mécanique

La pâte **mécanique** est produite en déchiquetant des billes de bois écorcées sur des meules abrasives (pâte mécanique de meule) ou des copeaux de bois entre deux plaques rainurées en acier (pâte mécanique de raffineur). Ce type de pâte est employé pour la

production de produits qui demandent moins de résistance (papier journal, papier de cahiers publicitaires, etc.).

La pâte **thermomécanique** s'obtient en traitant les copeaux à la vapeur avant et pendant le raffinage sous pression. De cette façon, les fibres sont moins endommagées et la qualité de la pâte est meilleure. Ceci permet de diminuer la quantité de pâte chimique ajoutée dans la production du papier journal.

La pâte **chimico-thermomécanique** est le résultat de l'ajout de produits chimiques aux copeaux traités à la vapeur. Ceci permet également de réduire la quantité de pâte chimique ajoutée dans la production d'un papier de qualité.

L'augmentation de la quantité de produits chimiques pour obtenir certaines caractéristiques de la pâte vient engendrer des rejets de matières dissoutes plus importants.

1.4.3 Blanchiment des pâtes mécaniques

Le blanchiment des pâtes consiste en une réaction d'oxydation ou de réduction entre la pâte et un ou plusieurs agents chimiques dans une tour. Les substances résiduelles sont éliminées par lavage. Ces dernières années, les filtrats du lavage de chaque étape sont de plus en plus réutilisés dans les autres étapes du blanchiment. Le blanchiment des pâtes mécaniques éclaircit la pâte en agissant principalement sur les groupements chromophores de la lignine sans la solubiliser. Les principaux agents chimiques employés sont l'hydrosulfite de sodium et le peroxyde d'hydrogène [4].

1.5 Partie humide de la machine à papier

Cette section de la machine à papier se compose de plusieurs étapes :

- Dans les usines, le **mélange de pâte** est préparé en diluant la pâte avec l'eau blanche provenant de la recirculation effectuée par le circuit primaire [5].
- La **casse d'arrivée** remplit deux fonctions. La première est d'assurer une dispersion des fibres en suspension très diluées dans l'eau de la manière la plus

parfaite possible. La deuxième est de projeter cette suspension fibreuse en un mince jet sur la table de formation. La pâte est composée d'environ 95% d'eau et de 5% de fibres [6].

- Sur la **table de formation**, le jet de pâte s'écoule sur une toile sans fin qui se déplace à plus de 100 km/h [5]. La table de formation sert à filtrer les fibres et enlever environ 80% de l'eau qui les tenait en suspension [6]. C'est à cette étape que l'eau blanche se forme.

1.6 L'eau blanche

L'eau blanche est l'eau qui s'égoutte à travers la toile d'une machine à papier au moment de la formation de la feuille [7]. Elle s'égoutte sous la toile par gravité à l'aide des dispositifs d'égouttage, elle est aussi extraite par le cylindre aspirant de la toile et par les presses. Le pourcentage de fines est très élevé dans l'eau blanche, il s'approche de 100%. Les fibres sont retenues par les mailles de la toile pour la formation de la feuille de papier. La consistance moyenne de l'eau blanche récupérée sous la toile est très faible (0,1 à 0,3 %) [8]. L'eau blanche est composée de divers éléments : des particules solides, des substances dissoutes, des substances colloïdales, des substances gazeuses et des micro-organismes. Sa composition est très complexe et comporte de nombreuses interactions chimiques qui peuvent s'avérer néfastes pour l'opération de la machine à papier. Voici une liste des composés chimiques qui se trouvent dans l'eau blanche :

- Cellulose, hémicelluloses, lignine, matières extractibles;
- Silicates, carbonate de calcium, particules de bentonite;
- Acides gras et agents tensio-actifs (surfactants), acides résiniques;
- Graisse insoluble, latex, acrylate;
- Cations métalliques et plusieurs anions;
- Air et dioxyde de carbone [7].

La température de l'eau blanche d'un procédé thermomécanique lors de l'opération d'une machine à papier se situe à des températures variant entre 50 et 80°C. Le pH moyen de l'eau blanche provenant d'une pâte thermomécanique s'avère être de 4,7 [9]. La quantité de sel (NaCl) se situe entre 0 et 0,1 mol/L, mais la quantité optimale dans l'eau blanche est de 0,01 mol/L [10].

1.7 Recyclage des eaux de procédés

La récupération des eaux usées se rapporte au traitement de l'eau pour obtenir une qualité prédéterminée qui facilite sa réutilisation. Le recyclage de l'eau réfère à des systèmes industriels où l'effluent récupéré est habituellement traité puis réacheminé dans le procédé industriel. C'est ce qui se produit dans le cas du recyclage de l'eau blanche dans les usines de pâtes et papiers. Les préoccupations que pose la qualité de l'eau dans le recyclage industriel touchent habituellement l'entartrage, la corrosion, la formation de bactéries, l'encrassement et la formation de mousse. L'industrie canadienne utilise à elle seule environ 74% du prélèvement d'eau. De cette quantité, environ 36% subit un recyclage. Ce recyclage est très important pour préserver nos ressources à d'autres finalités et pour réduire les déversements d'effluents industriels dans la nature. La solution envisagée par les papetières est l'utilisation à nouveau ou en partie des eaux usées ayant servi d'eau d'alimentation dans certains procédés. Cette manière d'agir permet à l'usine d'augmenter sa capacité et d'améliorer l'efficacité de son système de traitement des eaux usées. Les coûts liés à l'énergie et aux produits chimiques sont réduits et la consommation d'eau fraîche est diminuée par le fait même. La réutilisation des eaux usées de traitement peut entraîner l'accumulation d'éléments non traités dans toute l'usine et perturber son fonctionnement [11]. Ce phénomène sera exposé de manière plus détaillée dans la section suivante.

1.8 La fermeture des circuits d'eau

De nos jours, l'industrie papetière s'oriente vers la fermeture des circuits d'eau pour réduire la consommation d'eau fraîche dans les usines et les rejets d'effluents. Des raisons environnementales et économiques les poussent à agir ainsi. En 1996, le prix de

l'eau dans les usines se situait en moyenne à 5\$/tonne et traiter l'eau pour sa disposition est aussi dispendieux [12]. La recirculation de l'eau blanche pour subvenir aux besoins en eau pour la fabrication du papier devient donc économique. Le recyclage de l'eau de procédé comporte des avantages et des inconvénients tel que décrits ci-dessous :

1.8.1 Avantages

Un circuit d'eau blanche fermé permet de récupérer majoritairement des fines et aussi des fibres qui ont été drainées lors de la fabrication du papier [13]. Cette récupération des fines constitue de la matière première qui sera réutilisée dans le procédé. Cette matière a une valeur, car les coûts de la fibre et par conséquent des fines sont élevés. L'économie du procédé se trouve améliorée par cette récupération. Le volume d'effluent et la charge de celui-ci sont moins importants lors de la fermeture des circuits d'eau. Une diminution de la consommation d'eau fraîche s'observe; les coûts de traitement de cette eau et des effluents s'amointrissent. L'énergie consommée diminue et le drainage s'accélère en raison de l'augmentation de température. L'utilisation de produits chimiques et d'additifs s'amenuise avec la réutilisation de l'eau blanche. Le produit fini est plus uniforme, car celui-ci comporte une plus grande quantité de fines qu'un papier qui aurait été fabriqué simplement avec de l'eau fraîche [5].

1.8.2 Inconvénients

Le recyclage de l'eau blanche engendre certains problèmes. Il se produit d'abord une accumulation de fines, de solides dissous et de matières colloïdales [5]. Une fermeture plus poussée du circuit d'eau engendre la croissance exponentielle d'éléments dissous et colloïdaux. La Figure 1.2 montre cette réalité [14].

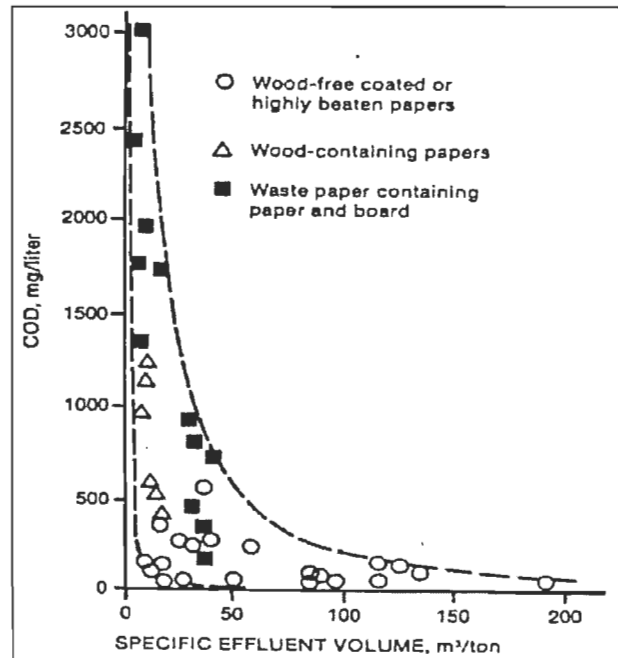


Figure 1.2 Fermeture des circuits d'eau

1.8.2.1 Croissance bactérienne

La recirculation des matériaux organiques augmente l'activité bactérienne par un meilleur apport en nourriture. L'augmentation des organiques résulte en une augmentation de la DBO/DCO [12]. Lorsque la température de l'eau de procédé se trouve entre 49°C et 55°C, la quantité d'oxygène dissous dans le procédé diminue. Ceci a pour conséquence d'accélérer la croissance de bactéries anaérobiques et de diminuer la croissance des bactéries aérobiques. La croissance des bactéries aérobiques s'effectue seulement à une température de 20°C à 35°C. Les bactéries aérobiques et anaérobiques causent des dépôts ou des bulles d'air dans le système d'approche [13].

1.8.2.2 Corrosion

La corrosion peut être de deux types : électrochimique en conditions aérobiques ou bactérienne dans des conditions anaérobiques. Le contenu en sels ioniques dépend du procédé de mise en pâte et du type de blanchiment. Les polymères cationiques

deviennent moins efficaces, la rétention diminue et la chimie de la partie humide est altérée [13].

1.8.2.3 Fonctionnement de la machine à papier et demande cationique

Les solides en suspension engendrent une obstruction des douches, de la caisse d'arrivée et de la toile (réduction du temps et de la capacité de drainage) [5]. Ces solides entraînent une augmentation de la déposition. Les solides dissous et les sels génèrent de l'entartrage, de la corrosion et de la mousse. La lignine résiduelle, les polysaccharides, les acides gras et la résine créent beaucoup de dépôts et de matières collantes [13].

1.8.2.4 Drainage et floculation

Les polysaccharides à haute masse moléculaire forment des polymères complexes avec les additifs cationiques. Le phénomène d'adsorption se produit sur les fines et résulte en une consommation plus élevée de polymère cationique [13].

1.9 Effets nuisibles sur la qualité du papier d'une eau recirculée

Lorsque l'eau blanche est recyclée, il se produit une réduction substantielle de la force humide du papier. Ceci engendre une augmentation des casses sur la machine à papier. Les facteurs affectant la force sont identifiés comme étant le type de MDC, leur quantité et la force de traction originale de la fibre. Les contaminants organiques agissent plus fortement sur la force de traction que les contaminants inorganiques. Si un dépôt sur les fibres est trop élevé, ceci est nuisible pour les liens et altère la force du produit. Les fragments de masse moléculaire faible peuvent couvrir la surface des fibres et changer l'équilibre hydrophobe-hydrophile. La surface devient hydrophobe ce qui empêche les liens interfibres. La superficie disponible pour les liens est réduite et le nombre de sites de liaison diminue. La longueur de rupture, qui est une fonction des liens interfibres et de la force de la fibre, se trouve réduite. La force de traction, et par conséquent le fonctionnement de la machine à papier est diminuée en raison de la force humide faible.

Les substances colloïdales dans la pâte thermomécanique ont un meilleur effet sur la force de traction, tandis que les substances dissoutes affectent l'éclatement, le gonflement et la porosité du papier journal. Les propriétés optiques sont aussi réduites.

Les polysaccharides de haute masse moléculaire sont hautement hydrophiles, ils agissent comme des agents de liaison avec un effet positif sur la force du papier [13].

1.10 Procédé de traitement de l'eau blanche

Il existe diverses technologies de traitement des eaux papetières, le traitement physicochimique, le traitement biologique, le traitement fongique et les procédés intégrés. Une technologie de traitement spécifique sera choisie et un procédé sera sélectionné pour assainir l'eau blanche.

1.10.1 Les traitements physico-chimiques

Les procédés de traitement physico-chimiques incluent l'enlèvement des solides en suspension, les particules colloïdales, les matières flottantes, les couleurs et les composés toxiques. Les technologies de traitement sont la sédimentation/flottation, la coagulation et la précipitation, l'adsorption, l'oxydation chimique, la filtration par membrane et finalement l'ozonation [15].

La **sédimentation ou la flottation** permet de réaliser un traitement primaire des eaux [16]. Ces procédés permettent l'enlèvement des matières en suspension (particules d'écorce, fibres, débris de fibres, charges et matériaux d'enduits) [16]. Les clarificateurs primaires enlèvent 80% des solides en suspension. Par contre, ce procédé permet un enlèvement faible des matières organiques tels que le DBO et la DCO. Il ne peut donc convenir pour le traitement des eaux qui comportent des substances organiques. L'augmentation des matières organiques dans le circuit d'eau engendre une croissance bactérienne [15].

Pour ce qui est de la **coagulation et la précipitation**, ce procédé est normalement employé dans le traitement tertiaire [16]. Par exemple, dans le traitement des composés phénoliques, les enzymes peroxydase et le H_2O_2 oxydent une large plage de phénols et

d'amines aromatiques en leurs radicaux correspondants. Ceux-ci se combinent pour former des polymères qui peuvent être enlevés de la phase aqueuse par coagulation et précipitation suivi par une filtration ou une sédimentation. Par contre, l'enzyme peut être désactivée de manière permanente principalement par les produits de la réaction comme les radicaux libres et possiblement par les produits polymériques. Ceci limite l'extension de la conversion du substrat qui peut être accomplie par un dosage donné du catalyseur enzymatique [17]. La recirculation des eaux vient donc augmenter la consommation de polymère cationique en utilisant cette méthode.

Dans le cas de l'**adsorption**, par exemple le charbon activé est considéré très efficace dans la réduction de la couleur, des halogénures organiques adsorbables et la fraction non biodégradable de l'effluent provenant de pâte blanchie. Cette méthode présente une capacité d'adsorption très élevée qui est attribuée à la grande surface spécifique et la porosité développées dans le procédé d'adsorption [18].

L'oxydation chimique, par exemple vise la décoloration (50%) des effluents provenant de pâte kraft blanchie par l'usage du peroxyde horseradish avec une réaction de 3 heures [16]. L'adsorption et l'oxydation chimique ont l'avantage d'avoir un temps de rétention court et requièrent un équipement assez simple. Cependant, ils ne sont pas hautement sélectifs en termes de polluants enlevés lors du traitement. De plus, dû au manque de sélectivité, le coût de ces méthodes de traitement peut devenir prohibitif, car la concentration totale des composés organiques dans l'effluent rejeté augmente [17]. En ce qui a trait à la filtration par membrane, par exemple dans le traitement d'un effluent qui a servi à produire du papier enduit de couleur, la filtration par membrane suggère que la composition de la couleur a une influence significative sur la performance du procédé. Dans le cas de l'effluent traité par ultrafiltration, le matériel retenu peut être réutilisé pour l'enduit et le filtrat peut remplacer l'eau fraîche dans certaines étapes dans l'usine. Lors du traitement des effluents dans le but de réutiliser la couleur, il est important d'éviter que les autres effluents se mélangent avec l'effluent de couleur. Il peut également être nécessaire d'ajouter des biocides au retenu, car les microorganismes sont retenus par les membranes d'ultrafiltration et sont concentrés dans le retenu. L'accumulation de microorganismes peut engendrer des problèmes de mousse et ont un

effet négatif sur la viscosité du retenu. Un temps de recyclage court de l'enduit de couleur est nécessaire. Il peut être nécessaire d'ajouter des brillants optiques et des dispersants en extra, comme ces petits composants passent facilement à travers les membranes d'ultrafiltration. Une fermeture plus poussée du système dans ce procédé accentue le besoin de purger les particules de taille trop grande qui peuvent s'accumuler dans le système et causer des problèmes dans l'opération d'enduit de couleur [19].

Dans le cas de l'**ozonation**, par exemple on a reporté un enlèvement substantiel de la DCO, du COT et de la toxicité provenant d'un effluent d'une usine papetière et une augmentation de la biodégradabilité de l'effluent a été achevée après un traitement avec l'ozone. Le coût des installations, les mises en garde lors de la manipulation n'en font pas un procédé facilement applicable. Ce traitement est souvent appliqué en tant que traitement tertiaire [16].

1.10.2 Les traitements biologiques

Dans le procédé de boues activées, par exemple on a rapporté qu'il est efficace pour l'enlèvement de pratiquement toute forme détectable de toxicité Microtox provenant des usines de pâte kraft [16]. Même si ce procédé a été le traitement des eaux le plus commun, il y a plusieurs problèmes avec le procédé. Il y a production de boues avec des propriétés de base variables, ce procédé est sensible aux charges chocs, à la toxicité et sa capacité d'enlèvement des substances toxiques faiblement biodégradables est limitée. L'enlèvement de la DBO se situe entre 22% à 60% et de 47% à 62% pour la DCO selon ce procédé [15].

Dans les bassins aérés, par exemple on a rapporté qu'un bassin d'oxydation enlève les composés chimiques dans une proportion de plus de 50% [16]. L'efficacité du traitement de l'eau usée par le procédé d'oxydation peut être réduite par le fréquent arrêt des aérateurs et la toxicité de certains des composés provenant des procédés de mise en pâte et de blanchiment. Les bassins d'oxydation sont mis en place essentiellement pour traiter de façon aérobique les effluents organiques. Les fréquents arrêts des aérateurs et la bonne croissance des microorganismes dans les bassins amènent une grande diminution de l'oxygène. Sous ces conditions, la respiration anaérobique prend place. Dans cette situa-

tion, le N_2 se lie avec le H^+ , ce qui résulte en la formation de NH_3 . L'accumulation de NH_3 augmente le pH du bassin et crée également des conditions toxiques pour les microorganismes. Dans le cas d'une absence en O_2 , le NH_3 ne peut être converti en NO_2 et en NO_3 . Alors, il s'accumule dans le bassin. Cette technologie n'enlève pas efficacement les métaux lourds, alcalins, alcalines dans l'effluent d'eau usée qui est déversé dans l'environnement [20].

Pour les réacteurs biologiques aérobiques, des traitements sous des conditions aérobiques thermophiliques ($55^\circ C$) ont donné précédemment de faibles efficacités d'enlèvement des organiques. On rapporte maintenant un enlèvement de 60-65% des organiques. Par contre, les valeurs de saturation pour l'oxygène dans l'eau diminuent quand la température augmente. Les traitements au biofilm sont plus compacts que le procédé de boues activées et les efficacités du traitement sont moins dépendantes des caractéristiques de séparation des boues. Autour de 25% des organiques de l'eau blanche ne sont pas biodégradables [9].

Le traitement anaérobique est un procédé fréquemment employé pour le traitement secondaire des eaux usées industrielles, mais même si l'investissement dans cette technologie augmente, elle n'est pas utilisée aussi largement que le procédé de boues activées dans l'industrie des pâtes et papiers. Il a de nombreux avantages potentiels en comparaison avec le traitement aérobique, tel qu'une plus faible production de boue, une plus faible consommation de produits chimiques, une surface requise plus petite due à de plus petits réacteurs et une production d'énergie sous forme de méthane. Les données d'enlèvement pour le traitement des eaux usées d'une usine de pâtes et papiers montrent qu'une efficacité d'enlèvement relativement constante d'environ 80% peut être atteinte et que l'effluent traité a une concentration de DCO d'environ 800 mg/L. Cette concentration de DCO signifie qu'une forme de traitement additionnel est requise. Ce traitement peut servir qu'à un prétraitement [16]. On a aussi rapporté que les effluents blanchis au chlore n'étaient pas appropriés pour le traitement anaérobique dû à leur faible biodégradabilité et la présence de substances toxiques qui affectent les méthanogènes [21].

1.10.3 Le traitement fongique

Le traitement fongique, par exemple la dégradation des acides gras par la lipoxygénase amène à une possible application de cette enzyme pour l'enlèvement des extractibles du bois nuisibles dans les usines de pâtes et papiers. Le traitement à la lipoxygénase de la pâte thermomécanique résulte en une réduction de 15% des extractibles totaux dans la pâte. L'activité de la lipoxygénase est spécifique envers la fraction d'extractibles lipophiles de la pâte qui consiste premièrement en acides gras et leurs esters. Le contenu en extractibles lipophiles a été réduit de plus de 25%, pendant qu'il y avait un petit changement dans le contenu d'extractibles hydrophiles après 2 heures de traitement à l'enzyme. La présence d'ions métalliques de transition dans PTM, manganèse en particulier, peut contribuer à la fragmentation des acides gras hydroperoxydes produits par la réaction de la lipoxygénase avec les extractibles du bois. La lipoxygénase montre une activité significative envers les extractibles du bois purs obtenus de la PTM. Cependant, quelques-uns des extractibles comme les acides résiniques et le lignanes peuvent avoir des effets inhibiteurs sur les réactions de catalyse de lipoxygénase avec l'acide linoléique [22].

1.10.4 Les procédés de traitement intégrés

Par exemple, pour l'enlèvement de la couleur des procédés biologiques ont été utilisés. Les procédés biologiques utilisent moins d'énergie et de produits chimiques que les procédés chimiques et physiques. Les méthodes de traitement biologiques peuvent minéraliser complètement les polluants et sont habituellement moins dispendieux. La couleur des pigments est sensible à la redox et les traitements anaérobiques sont efficaces pour la décoloration des pigments réactifs azo. Les pigments azo comptent pour environ deux tiers des pigments totaux. Le clivage anaérobie des liens azo résultent en une décoloration permanente des pigments, mais les intermédiaires peuvent être réoxydés en sous-produits colorés. Les résidus d'amines aromatiques provenant de la décoloration anaérobie résistent encore à la dégradation anaérobie et ils sont aussi rapportés comme mutagènes, mais ils peuvent être minéralisés anaérobiquement. Un réacteur simple séquençant les réacteurs redox peut traiter les résidus complexes à des charges modestes. L'alcool polyvinylique a été faiblement dégradé (20-30%)

comparé à des travaux précédents utilisant des réacteurs séparés. La couleur et la réduction des pigments par séquence redox était de >90%, mais il y avait de l'instabilité dans le réacteur et de l'inhibition provenant des métabolites de pigments. L'enlèvement de la couleur n'était pas complété dans un cycle de 24 heures avec des résidus aromatiques dans l'effluent. Les cultures anaérobiques peuvent tolérer l'oxygène et du méthane a été produit durant la phase anaérobie. Il y a eu une contamination croisée de l'espace par les étapes aérobiques et anaérobiques; les améliorations dans la ségrégation de gaz vont améliorer l'interprétation des données et la sécurité du réacteur. La décantabilité du floc a été réduite par la séquence redox [23].

L'adsorption est la technologie de traitement de l'eau blanche qui est choisie parmi celles énoncées ci-dessus. La capacité d'adsorption des contaminants est très élevée en raison de la grande surface spécifique et de la porosité présente dans ce procédé. Ce type de traitement n'influence pas la consommation de polymère cationique. L'eau pourra être recirculée dans la machine à papier après son passage dans le réacteur. Le type de réacteur choisi doit présenter un passage dynamique de l'eau contaminée pour faciliter sa récupération. Le temps de rétention s'avère court dans le réacteur et l'équipement est simple. Les supports présentent une économie dans le procédé, car ils sont réutilisables. Il faut choisir un réacteur qui permet une vitesse de réaction courte et permettre la réalisation de réactions multiples avec un traitement efficace. La sélectivité doit être élevée. La fraction non biodégradable de l'effluent est traitée par ce procédé [18].

Le procédé qui assainira l'eau blanche est un réacteur à lit fluidisé circulant. Le principe de fonctionnement de ce réacteur utilise le principe d'adsorption sur des matrices solides. Les supports sont soulevés par l'effluent selon le phénomène de fluidisation. Les matrices doivent être sphériques et chargées positivement. Les supports doivent posséder des propriétés qui s'apparentent à celles des fines, mais avoir une vitesse d'adsorption des contaminants plus grande que sur les fines. Les fines sont nanoporeuses et l'adsorption des contaminants se déroule sur la surface des fines et par la suite dans les pores. Les supports doivent présenter une surface rugueuse pour permettre l'adsorption du contaminant sur l'agent de rétention adsorbé de manière irréversible. La surface des supports doit être de charge négative pour permettre la chimisorption de l'agent de

rétenion qui sera de charge plus grande que le polymère présent dans l'eau blanche. La surface spécifique des fines et par conséquent des supports doit être élevée. Les fines adsorbent le polymère de manière favorable et les supports doivent en faire de même grâce à des propriétés qui favorisent l'adsorption du polymère. La bille doit donc présenter une surface poreuse modifiée chimiquement. Un film poreux devrait être réalisé sur celles-ci. Un polymère ayant une force cationique plus élevée que l'agent de rétenion utilisé dans la fabrication du papier doit être adsorbé de manière irréversible sur les supports. Certaines contraintes sont présentes dans ce type de réacteur. Les supports doivent présenter une surface spécifique élevée. Pour parachever ceci, les matrices doivent être de petite taille. Cependant, elles doivent avoir une densité assez élevée pour ne pas être entraînées par l'effluent. Les matrices doivent être régénérables pour présenter un aspect économique intéressant. La détermination de la cinétique d'adsorption sur les fines viendra confirmer si un support est applicable au procédé. La comparaison des deux cinétiques donnera la réponse. Cette compétition entre les fines et les adsorbants solides prendra place dans le réacteur et tout repose sur la cinétique. La cinétique permettra de dimensionner et de connaître la capacité du réacteur d'adsorption. Le schéma représentant ce type de réacteur est montré dans la Figure 1.3 [24].

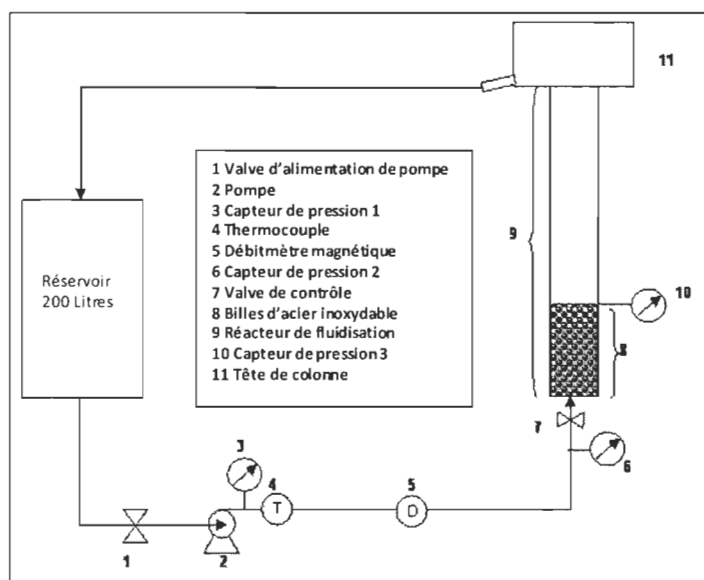


Figure 1.3 Réacteur à lit fluidisé circulant

1.11 Objectifs

Les objectifs de l'étude sont :

- 1) De déterminer la cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines. Il s'avère donc nécessaire de déterminer les mécanismes d'adsorption ainsi que la vitesse d'adsorption.
- 2) De déterminer la cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les matrices adsorbantes.
- 3) Design du réacteur en tenant compte de la cinétique des supports.

Tout ceci vise la décontamination de l'eau blanche pour permettre sa réutilisation dans la machine à papier. Des isothermes d'adsorption seront tracées afin de déterminer les courbes cinétiques. Les conditions choisies sont celles d'une eau blanche de pâte thermomécanique.

Chapitre 2 - Revue de Littérature

2.1 Les fibres et fines cellulosiques

Les fibres ont la forme d'un tuyau vide dont les deux bouts sont fermés. La paroi est parsemée par de nombreuses punctuations qui sont des conduits intercellulaires. Une vue radiale de la fibre donne l'illusion que les fibres sont rondes aux extrémités. Une vue tangentielle donne une image avec des fibres pointues. Pour ce qui est du bois d'épinette, les fibres mesurent de 3-4 mm de long, 30-40 μm de diamètre et l'épaisseur de sa paroi peut dépasser 5 μm pour ce qui est des trachéides d'été [25]. La Figure 2.1 montre des fibres de bois [26].

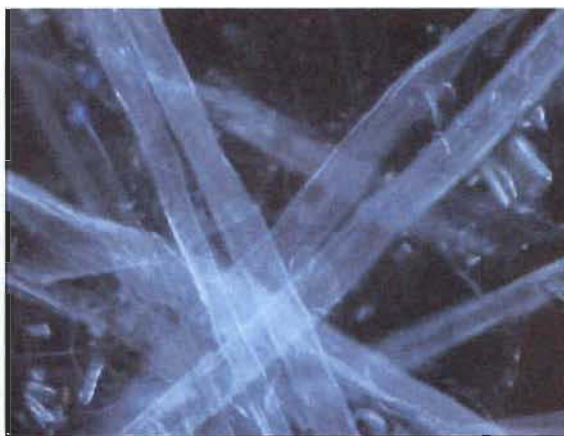


Figure 2.1 **Fibres de bois**

Les fibres fines ont une morphologie bien distincte. Les pâtes mécaniques contiennent des fines en proportion de 20-35% en poids [25]. Les fines de pâte mécanique ont une petite taille et une grande surface spécifique (10 à 50 m^2/g) en comparaison avec les fibres (1 m^2/g) [27]. La grande surface spécifique des fines favorisent l'adsorption des contaminants sur leur surface. Les fines possèdent une faible masse linéique due à leur paroi cellulaire mince [25].

2.1.1 La porosité

Les fines possèdent une nature nanoporeuse. Les pores présents dans les fines sont identifiés comme microporeux, c'est-à-dire que la largeur interne a une valeur inférieure à 2 nanomètres. La surface spécifique des fines est plus élevée que celle des fibres ce qui correspond à un nombre de pores plus grand pour les fines. Le comportement pour les micropores est dominé presque entièrement par les interactions entre les molécules du fluide et les parois du pore. En fait, les potentiels d'adsorption des parois opposées deviennent saturés. Les pores s'avèrent d'une grande importance dans le phénomène d'adsorption étudié ici. Ils constituent des sites d'adsorption pour les contaminants de l'eau blanche s'ils peuvent entrer. La taille des pores doit être suffisamment grande pour laisser entrer la molécule de contaminant. La taille de la molécule de contaminant est également importante [28].

Les fibres possèdent des pores mésoporeux, c'est-à-dire de diamètre allant de 2 nm à 50 nm. La surface spécifique des fibres est plus petite que celle des fines, donc les fibres ont un potentiel d'adsorption qui est moins grand. Le nombre de pores est moins grand pour les fibres. Les pores sont de plus grande taille étant donné que les fibres ont une longueur et un diamètre plus élevé que les fines dû à leur morphologie. Le potentiel des pores dans les mésopores n'est plus dominant dans le noyau du pore. Le comportement de l'adsorption dans les mésopores ne dépend pas seulement de l'attraction fluide-paroi, mais aussi des interactions d'attraction entre les molécules du fluide [28].

2.1.2 La morphologie des fines de pâte mécanique

Les fines de pâte mécanique se résument en plusieurs types de particules générées à partir des fibres lors du meulage ou d'un procédé de raffinage. Il y a les fines primaires et les fines secondaires. Les fines primaires sont générées lors du défibrage initial. Elles sont en forme de flocon et proviennent de parties de lamelle mitoyenne/paroi primaire qui sont arrachées lors du défibrage initial. Ce sont de petites fractures provenant principalement des fibres courtes, par contre les cellules de parenchyme et les cellules de rayon constituent une part relativement faible de ces fines. Les fines secondaires ou fines fibrillaires sont arrachées durant le raffinage subséquent. Elles proviennent de

l'enlèvement de fibrilles de la paroi cellulaire S_1 et S_2 (principalement S_2) [25]. Les fines sont définies comme la fraction de la pâte qui passe à travers un tamis de 200 mailles au pouce. Les fines sont plus petites que 200 μm . Les fibrilles ont des dimensions de 0,05 à 0,5 μm en largeur et la dimension moyenne la plus longue est de 20 μm . Celles-ci ont un diamètre sphérique moyen équivalent de 10-20 μm [27]. Les fines en forme de flocons ont plus de groupements chargés (Groupements totaux) que les fines fibrillaires. En ce qui a trait à la charge de surface, les fines à la morphologie en forme d'écaille ont une moins grande charge que les fines fibrillaires. Cette charge moins élevée peut être due à une plus petite surface spécifique ou à des différences dans le contenu de lignine et de carbohydrates. Elle peut également être liée au fait que la majorité de la charge se retrouve dans les pores. Les fines provenant de l'intérieur de la paroi de la fibre contiennent plus de cellulose et moins de lignine que celle des autres couches situées plus à l'extérieur. Les fines en forme d'écailles renferment des quantités significativement plus grandes d'extractibles que les fines fibrillaires [29].

2.1.3 Structure macroscopique

La structure macroscopique d'une fibre ou d'une fine primaire est composée de la lamelle mitoyenne et de la paroi primaire. La fibre ou la fine secondaire est constituée de la paroi secondaire S_2 . Les fines n'ont donc pas la même structure que les fibres.

2.1.3.1 La lamelle mitoyenne

Cette couche lie les fibres les unes aux autres. Elle est constituée principalement de lignine (70%) qui est amorphe. Cette lamelle se ramollit lorsque la température s'élève, ce qui permet une séparation plus facile des fibres.

2.1.3.2 Paroi primaire

La fibre proprement dite comprend deux parois : la paroi primaire, formant une gaine, et la paroi secondaire composée de fibrilles. La paroi primaire a une épaisseur d'à peu près 0,05 μm . Les filaments sont peu nombreux, ils sont enrobés dans un mélange de pectine, de lignine (50%) et d'hémicelluloses.

2.1.3.3 La paroi secondaire

La paroi secondaire, principale partie de la fibre, comprend trois parois respectivement : S_1 , S_2 , S_3 .

1) La paroi externe S_1

Cette paroi a une épaisseur de 0,1 à 0,35 μm et les microfibrilles y sont enroulées en hélices parallèles de sens opposés (une couche dans un sens, l'autre couche croisée). L'angle d'inclinaison des microfibrilles par rapport à l'axe de la fibre varie suivant les essences de bois (feuillus : 35 à 55° ; résineux : 55 à 75 °).

2) La paroi secondaire S_2

La paroi centrale est beaucoup plus épaisse et mesure entre 2 et 10 μm . L'épaisseur de cette paroi est liée à la rigidité de la fibre à l'état naturel. Les fibrilles sont disposées en hélices parallèles dont l'angle par rapport à l'axe est petit (10 à 30°) et change d'une couche à l'autre. Lors du raffinage cette paroi se divise en fibrilles chevelues pour effectuer de la fibrillation.

3) La paroi secondaire S_3

Cette couche a une épaisseur de 0,1 μm . Elle constitue la couche intérieure de la paroi secondaire et est située du côté du lumen de la trachéide. Il se peut que la couche S_3 soit totalement absente [25]. La Figure 2.2 présente la paroi secondaire de la fibre. [30].

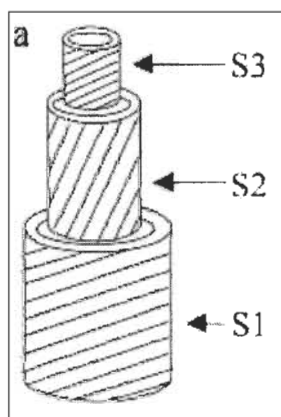


Figure 2.2 La paroi secondaire de la fibre

2.1.4 Structure microscopique

Les composantes chimiques d'une fibre sont principalement la lignine, les hémicelluloses, la cellulose et des matières extractibles. On retrouve également en faible quantité des pectines et des constituants minéraux.

2.1.4.1 Lignine

La lignine est l'agent liant polymérique qui tient les fibres les unes contre les autres. La structure de la lignine est amorphe et consiste en des anneaux aromatiques avec trois carbones alkyles comme substituants [31]. La lignine est un réseau complexe tridimensionnel réticulé composé de monomères de phénylpropane [32]. La Figure 2.3 montre la structure de la lignine [33].

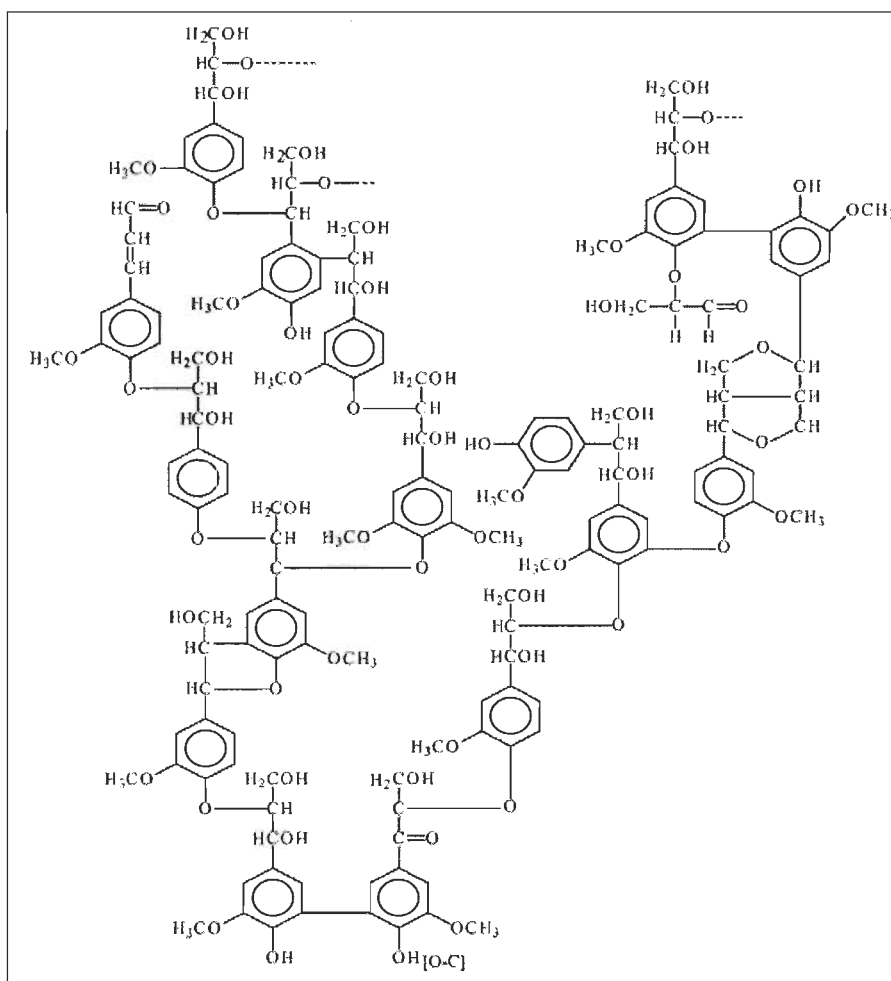


Figure 2.3 La structure de la lignine

La plus grande concentration de lignine est située dans la lamelle mitoyenne qui contient 70% de la lignine. La lignine de bois dur est composée d'unités coniféryl et d'alcool sinapyl tandis que le bois mou est composé d'unités coniféryl. Une petite quantité d'alcool p-coumaryl se trouve dans le bois de compression [31]. Ces composants sont montrés dans la Figure 2.4 [34].

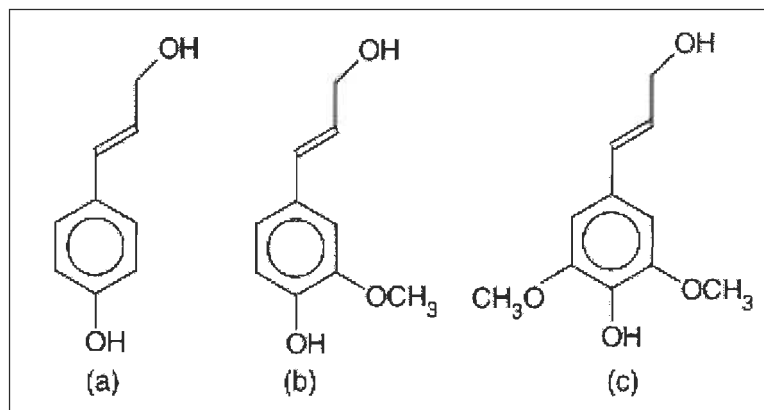


Figure 2.4 Les unités de la lignine : a) alcool p-coumaryl, b) alcool coniféryl, c) alcool sinapyl

2.1.4.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides de bas poids moléculaire ayant un degré de polymérisation variant de 100 à 200 [35]. Certaines hémicelluloses simples sont fortement liées à la cellulose tandis que les hémicelluloses complexes sont fortement liées à la lignine dont l'élimination n'est possible que par une délignification poussée [32]. Les hémicelluloses sont souvent ramifiées : celles à chaînes ramifiées sont généralement à l'état amorphe alors que celles à chaînes linéaire ont tendance à s'organiser sous forme de cristaux. Les hémicelluloses dominantes dans les bois mous sont les galactoglucomannanes et les arabinoglucuronoxylanes. La Figure 2.5 présente des galactoglucomannanes [31].

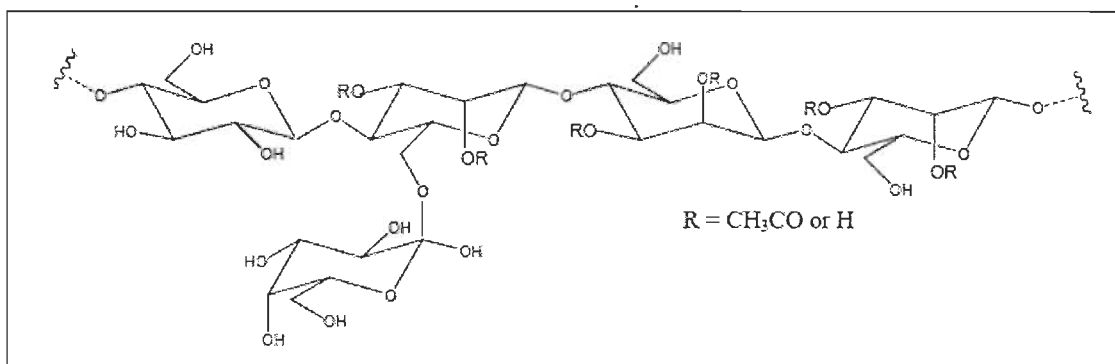


Figure 2.5 **Principale structure des galactoglucomannanes**

La Figure 2.6 montre les arabinoglucuronoxylanes [31].

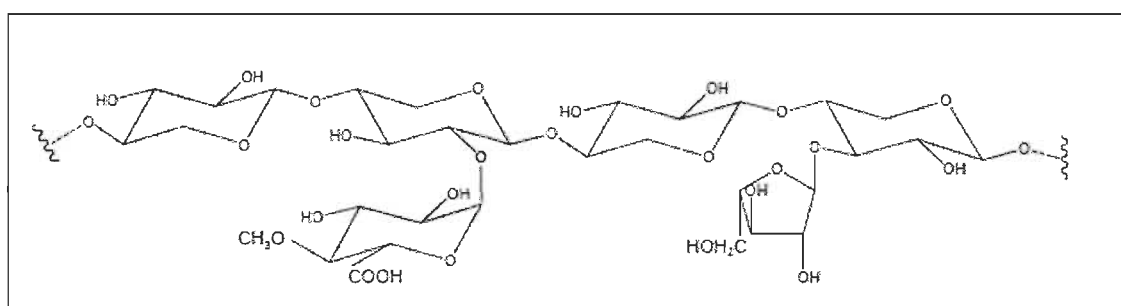


Figure 2.6 **Principale structure des arabinoglucuronoxylanes**

Les anneaux de saccharides sont liés ensemble par des liens bêta-glycosidique et ils ont des groupes hydroxyles qui peuvent former des liens intramoléculaires ou extramoléculaires. Les groupes ioniques existent aussi sous forme d'acides uroniques [36].

2.1.4.3 La cellulose

La cellulose existe dans la nature comme un polysaccharide linéaire cristallin [32]. Ce polymère est constitué de longues chaînes de D-glucose lié par des liens de glucose β -1,4 glycosidiques dans une conformation chaise avec des substituants orientés équatorialement [31]. La Figure 2.7 montre la cellulose [31].

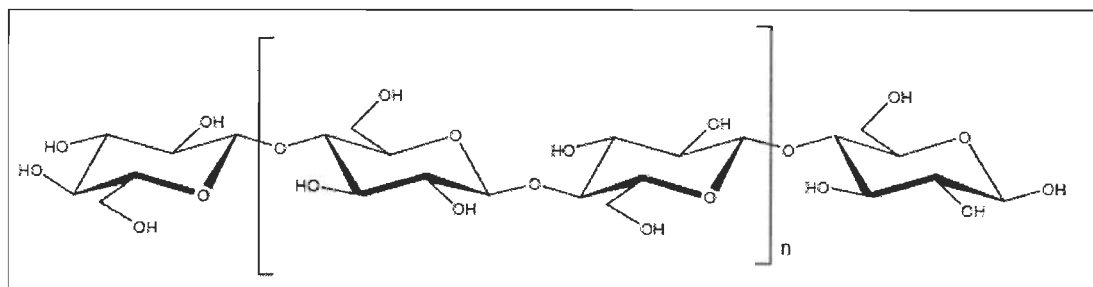


Figure 2.7 La cellulose

Les groupements hydroxyles de la cellulose forment des liens hydrogène avec et entre les fibres [31]. Il y a des zones amorphes dans ce polymère qui se produisent lorsque les chaînes ne sont pas orientées parallèlement les unes aux autres [32]. La cellulose dans le bois existe sous forme de microfibrilles qui sont de 2 à 5 nm de large et sont encadrées dans une matrice d'hémicelluloses et de lignine [31]. Les fibres de bois sont un matériau composite.

Dans les conditions typiques de fabrication du papier, les groupes carboxyliques sont responsables de la charge de la fibre [31]. Ce sont les extensions COO^- qui se lient avec le polymère cationique dans la partie humide.

2.2 Contaminants

Les contaminants retrouvés dans l'eau blanche sont représentés par des solides en suspension et les matières dissoutes et colloïdales. Parmi les matières en suspension se retrouvent les fibres, les fines et les charges minérales [5]. Les matières colloïdales réfèrent à des substances sous forme de liquide ou de gel qui forment une suspension de particules suffisamment petites pour que le mélange soit homogène. Les dimensions des particules vont de 2 à 200 nm. L'acide polygalacturonique (pectine), par exemple forme une solution colloïdale dans l'eau [37]. Les matières dissoutes de la mise en pâte chimique et mécanique consistent en lignine, en tannins, en polyphénols, en polyglucorones et en lignosulphonates. Les matières dissoutes de l'eau fraîche sont de l'acide humique et des ions métalliques [5]. Les matières dissoutes et colloïdales

constituent les contaminants principaux de l'eau blanche. Elles incluent les substances organiques et non organiques. Les matières dissoutes et colloïdales englobent les détritiques anioniques, les stickies secondaires, la poix, les micro-organismes, les composés odorants, les sels et le calcium [38].

Seulement le quart des substances dissoutes et colloïdales sont chargées négativement, elles sont communément appelées «détritiques anioniques» [38]. Le blanchiment au peroxyde alcalin de la pâte thermomécanique génère de grandes quantités de "détritiques anioniques". Les changements qualitatifs et quantitatifs dans les substances dissoutes et colloïdales sont dues aux conditions alcalines du blanchiment au peroxyde [39]. Durant le blanchiment, les galactoglucomannanes subissent une déacétylation. Ceux-ci se déposent alors sur les fibres de la pâte thermomécanique. Cette déacétylation des galactoglucomannanes dissous libère de grandes quantités d'acide acétique. L'acide acétique compte pour au moins 2% de la pâte thermomécanique par poids. Le stade de blanchiment diminue les concentrations de glucose et de mannose. Inversement, les concentrations d'acide galacturonique et de polysaccharide anionique augmentent. Les polygalacturonates sont des hémicelluloses qui ont une grande quantité d'acide galacturonique [38]. Le contenu en pectine des bois mous est de moins de 1%. Les pectines dans les arbres se retrouvent dans la couche cambiale, l'écorce interne et externe, dans la paroi de la lamelle mitoyenne/primaire et les régions des ponctuations bordées des fibres. Les substances pectiques sont reconnues comme étant des polymères du bois possédant une grande charge négative. Cette molécule d'acide polygalacturonique peut être dégradée en unités plus petites par une enzyme particulière la pectinase [38]. La Figure 2.8 présente une molécule de pectine [40].

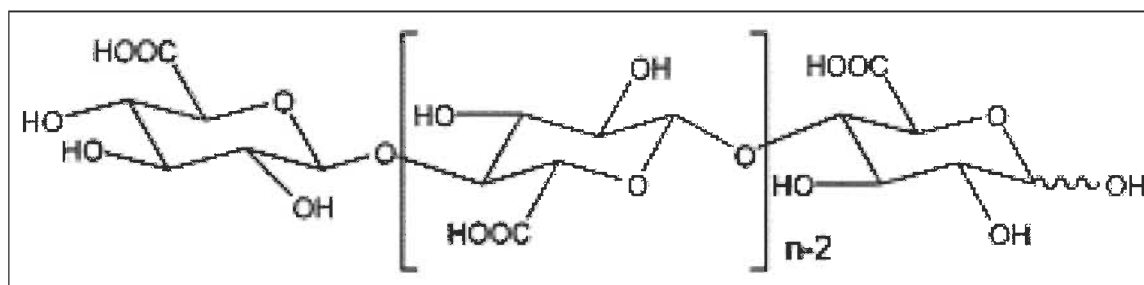


Figure 2.8 Acide polygalacturonique

Les polymères cationiques dans les suspensions fibreuses en présence de MDC forment des agrégats de substances colloïdales. Ceux-ci sont formés par deux différents mécanismes d'action. Les sites anioniques attirent vers eux les polymères cationiques via les attractions électrostatiques et cette adsorption résulte en des sites chargés positivement. Les fibres et les fines chargées négativement peuvent donc accueillir le polymère cationique. Un autre mécanisme possible est la floculation. Les particules chargées positivement et négativement s'attirent et forment des floes [41]. La fraction organique des substances dissoutes et colloïdales comprend les acides résiniques et gras. La résine dans le bois de sapin et de pin est composée d'acide oléique (acide gras), d'acide linoléique (acide gras), d'acide abiétique (acide résinique) et de glycérol trioléate (ester). Il existe également la lignine soluble dans l'acide, la lignine de Klason, les carbohydrates, les acides uroniques, l'acide acétique, les composés acétyl, les extraits organiques et les minéraux dans les substances dissoutes et colloïdales [38]. Les principales matières dissoutes et colloïdales seront décrites ci-dessous.

2.2.1 Hydrates de carbone

Les hydrates de carbone se retrouvent sous forme dissoute [42]. Ils se présentent sous forme d'une large classe d'aldéhydes polyhydroxylés ou de cétones qui sont aussi appelés sucres. Les hydrates de carbone dérivent d'hémicelluloses comme les arabinogalactanes, les galactoglucomannanes et les acides pectiques [43]. La Figure 2.9 montre un arabinogalactane [44].

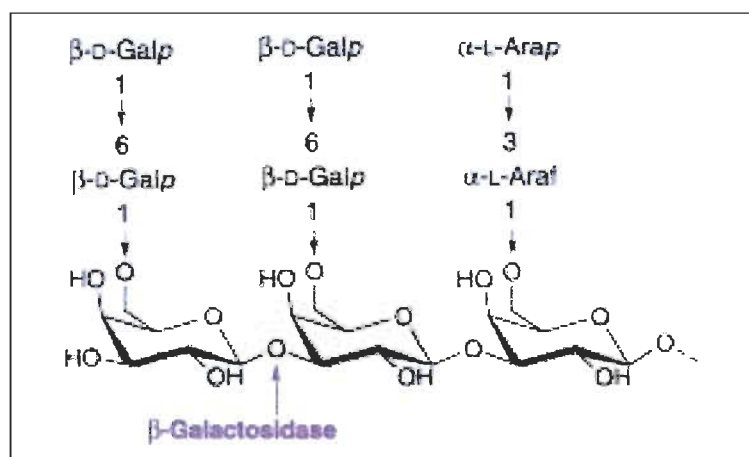


Figure 2.9 Arabinogalactanes

2.2.2 Lignine

Lors de la mise en pâte mécanique, des fragments de lignine peuvent être brisés sur la fibre et dispersés dans l'eau blanche [43]. La lignine peut interagir avec les additifs cationiques. Celle-ci contribue probablement au noircissement de l'eau et à la diminution de la blancheur du papier dans les usines à haute fermeture des circuits d'eau [45].

2.2.3 Les lignanes

Les lignanes comportent deux unités de phénylpropane liées de manière différente. Ces composés présentent une structure dimérique que l'on retrouve aussi dans les molécules de lignine [46]. Ces produits ne réagissent pas avec les produits chimiques cationiques ou les surfaces des fibres et des pigments [45].

2.2.4 Les extractibles lipophiliques

Les extractibles lipophiliques découlent des suspensions de pâte mécanique et se présentent comme l'un des composés majeurs de la phase colloïdale. Ils sont la principale cause des problèmes de déposition de poix, ils engendrent des trous dans le papier et interagissent avec les agents de rétention cationiques. Ils agissent aussi sur la blancheur et la force du papier [47]. Ces substances comprennent ce qui suit :

- ***Résines et acides gras***

Ces composés peuvent être anioniques ou non chargés et s'avèrent très nuisibles. Ils peuvent abaisser la tension de surface de l'eau et ainsi engendrer une réduction dans les propriétés de force humide. Ils sont considérés comme étant les composés les plus importants dans la baisse de qualité du produit [48]. Le terme acide résinique se rapporte aux acides diterpéniques et ils représentent les terpénoïdes non-volatiles principaux trouvés dans plusieurs espèces de bois mou. Les acides résiniques se relient soit au groupe abiétane ou pimarane, dépendamment s'ils contiennent un lien simple ou un lien double conjugué. Une diminution dans la quantité d'acides abétadiénoïques (abiétique, levopimarique, palustrique et acides néoabiétiques) est normalement proportionnelle à une augmentation dans le pourcentage d'acide déhydroabiétique [49]. L'acide abiétique

est le type prédominant d'acide diterpénoïque trouvé dans nombre de conifères [50] et aussi dans les eaux de procédé de plusieurs usines de pâte mécanique se servant d'espèces de bois mou. La synthèse d'acide abiétique est due à une sécrétion de défense contre les insectes et les attaques pathogènes [43]. La Figure 2.10 montre la structure des acides résiniques [51].

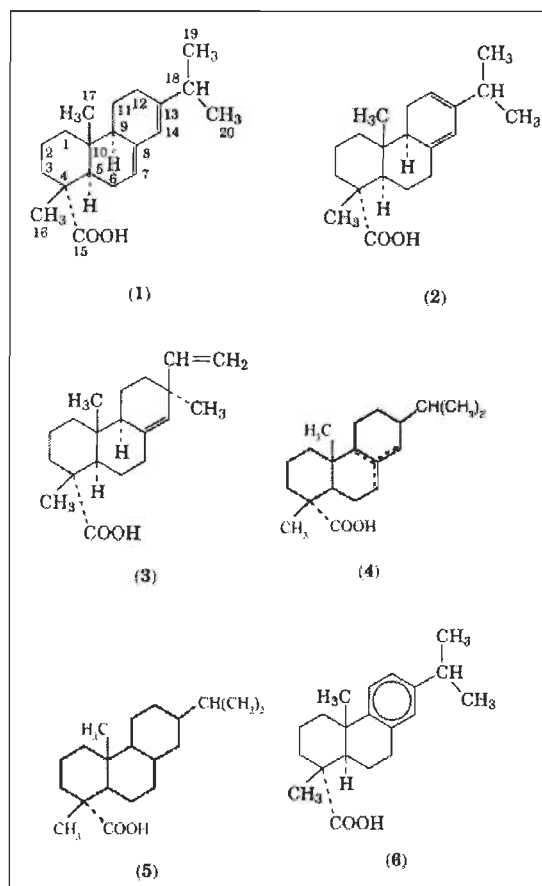


Figure 2.10 Structure des acides résiniques : 1) acide abiétique, 2) acide lévopimarique, 3) acide pimarique, 4) acide dihydroabiétique, 5) tétrahydroabiétique, 6) acide déhydroabiétique

Les acides gras se présentent sous une forme saturée ou insaturée d'acides monocarboxyliques. La localisation physique et la nature chimique de ces deux types d'acides demeurent différentes. Les acides gras et leurs esters, triglycérides et stéryl esters se trouvent majoritairement dans les cellules de parenchymes tandis que les acides résiniques se localisent dans le canal résinifère. La structure des acides gras et résiniques

se présente sous une forme différente, mais ceux-ci possèdent un poids et une polarité semblables [43]. La Figure 2.11 montre la structure des acides gras [52].

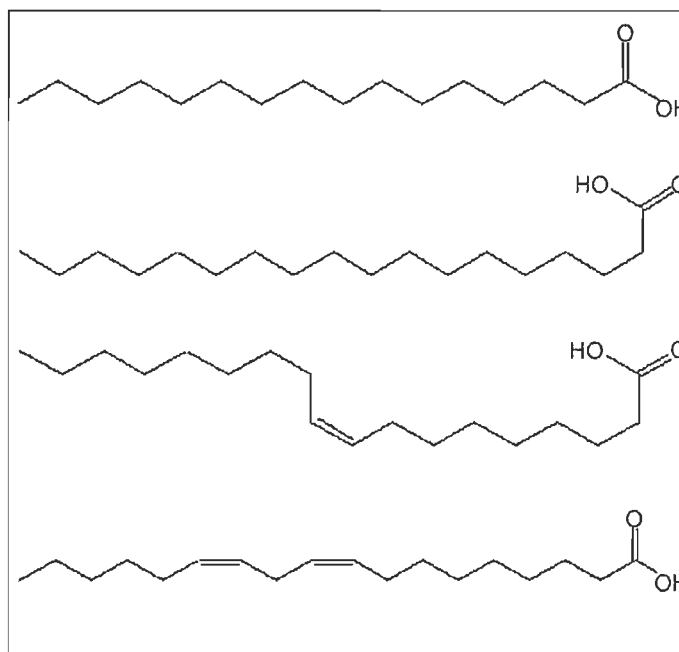


Figure 2.11 Structure des acides gras: Acide palmitique (16 :0), Acide stéarique (18 :0), Acide oléique (18 :1), Acide linoléique (18 :2)

- *Steryl ester et triglycérides*

Le steryl ester et triglycérides font partie des "familles" des cires et des gras respectivement. Les steryls ester identifient les esters des acides gras et des stérols tandis que les triglycérides constituent les esters des acides gras et des glycérols [43]. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** présente la structure d'un triglycéride et d'un glycérol [53].

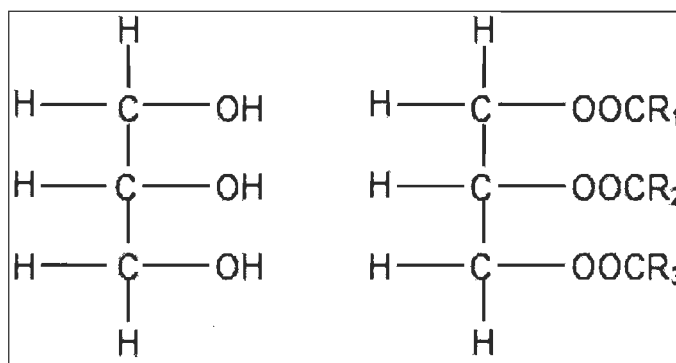


Figure 2.12 Structure d'un glycérol et d'un triglycéride

2.2.5 Ions organiques et inorganiques

Ils interagissent indirectement avec les agents cationiques en entrant en compétition pour des sites d'adsorption sur des surfaces particulières [54]. Les ions polyvalents, comme le calcium ont des impacts négatifs plus importants que les ions monovalents [42].

Une consommation d'eau fraîche réduite amène à la réutilisation et au recyclage de l'eau de procédé; les composés chargés électrostatiquement ou les composés en suspension circulent et s'accumulent finalement dans le circuit d'eau blanche. Les extractibles interagissent avec la chimie du bout humide parce qu'ils modifient l'équilibre de la conductivité et la demande cationique, modifiant l'efficacité des agents de rétention, et affectent aussi le drainage et la rétention. L'aire de surface des solides inorganiques en suspension affecte l'adsorption des polymères comme les agents de rétention, parce que la quantité adsorbée augmente avec l'aire de surface. Les solides inorganiques en suspension ont une surface chargée, qui origine de l'adsorption d'ions ou par substitution isomorphe dans la structure cristalline. Les substances cationiques (alumine silicate, titane, acier, la plupart des charges et les polymères) adhèrent à la cellulose et donc ont une grande probabilité de quitter le système avec la feuille. D'un autre côté les matériaux non substantiels ont une grande probabilité de s'accumuler parce qu'ils ont une petite ou aucune affinité pour la cellulose. En raison de la grande étendue des interactions hydrodynamiques opérant entre les petites particules comme les charges et les sphéroïdes comme les fibres, charges ou fines ne se déposent pas habituellement sur la surface des fibres. Pour minimiser ces interactions et réduire la distance d'approche minimale, des agents de rétention de haute masse moléculaire sont ajoutés. Le mode

d'action des polymères est de contrôler l'extension de la floculation, car l'adsorption du polymère sur la surface d'une particule dépend de la masse moléculaire et de la densité de charge du polymère. Une réduction de la consommation d'eau affecte les additifs chimiques comme les agents de rétention, les agents de taille, ou les aides au drainage parce que le caractère ionique de l'eau de procédé réduit la charge effective du polymère, et la demande cationique augmente. La demande cationique peut être réduite par un coagulant inorganique, mais cela augmente le coût et provoque des dépôts. Les polymères cationiques hautement chargés avec une faible masse moléculaire sont utilisés pour réduire et/ou éliminer les débris anioniques en se fixant sur les fibres. La poix ou la poix naturelle est un dépôt de substances résineuses, et une aggrégation d'extractibles et de substances dissoutes et colloïdales. Les acides gras libres et le carbonate de calcium se combinent pour former un savon au calcium d'acide gras, une substance collante complexe. Les facteurs affectant la formation de poix et les dépôts sont le pH, la température, la viscosité de la résine, la pâte et le procédé de mise en pâte, l'entreposage de la pâte, le système d'eau de l'usine et la nature de la surface de métal où la poix peut se déposer. La poix blanche réfère à un enduit hydrophobique synthétique et les composés liants sont libérés durant le remise en pâte des cassés ou du papier recyclé. Les substances synthétiques provenant des résidus de papier et des pâtes désencrées lesquels sont hydrophobiques en nature sont appelés les stickies. Ils sont thermofusibles, les agents de taille et les adhésifs de contact. Les stickies se déposent sur les lames et les tissus, causent des casses et nuisent à la qualité et au fonctionnement de la machine [13].

2.3 Les circuits d'eau blanche d'une machine à papier

Les systèmes d'eau blanche ont pour objectif les éléments suivants :

- Une réutilisation maximale de l'eau blanche
- Une réduction de la consommation d'eau fraîche
- Une réduction des pertes d'énergie

- Une réduction de la charge de l'effluent de l'usine
- Une quantité suffisante d'eau blanche (opérations régulières et casses)
- La qualité (dilution, douches, etc.)
- Une faible variation du contenu en fines dans la caisse d'arrivée (qualité constante du papier) [5]

Le système d'eau blanche se compose de trois circuits distincts: le circuit primaire, secondaire et tertiaire. La Figure 2.13 présente ces trois circuits de manière simplifiée [5].

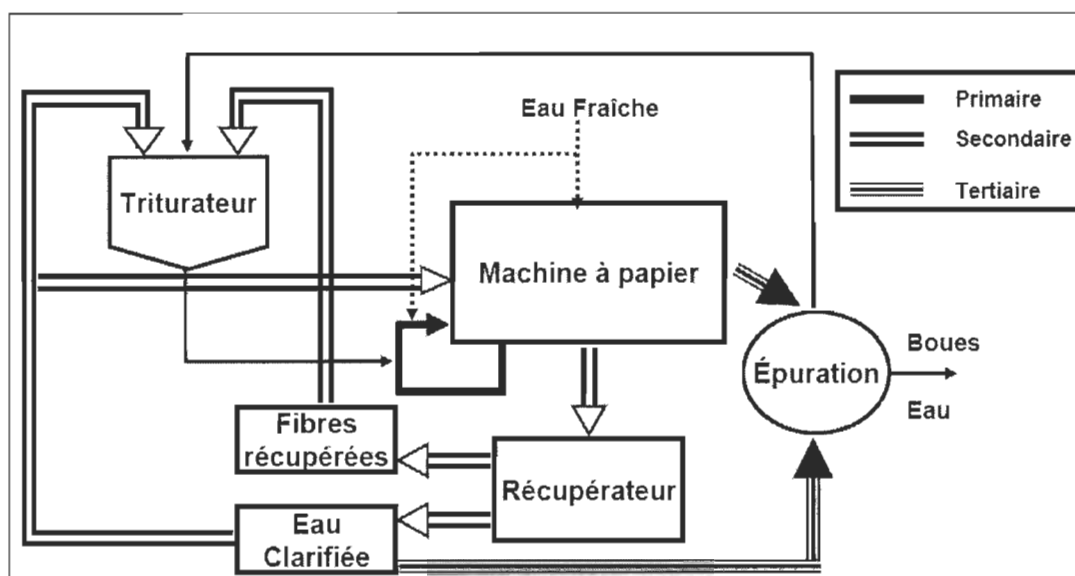


Figure 2.13 Circuits d'eau blanche de manière simplifiée

2.3.1 Circuit d'eau blanche primaire

La circulation courte collecte l'eau drainée au début de la partie humide de la machine. Cette eau est très concentrée (eau riche). Elle est recueillie dans la fosse sous toile et dans la fosse de pied de colonne des caisses aspirantes. Cette dernière fournit par son excédant le cuvier d'eau blanche.

Le circuit primaire doit être autant que possible fermé pour d'empêcher les pertes. La grande portion de l'eau blanche récupérée dans ce circuit est utilisée directement pour la dilution de la pâte provenant du cuvier de machine. L'eau blanche est acheminée dans le cuvier qui lui est attribué et elle est acheminée à la pompe de mélange [8]. Ce circuit comporte donc : les points de dilution de la pâte, les épurateurs, la caisse d'arrivée et les dispositifs d'égouttage sous la toile.

Voici la Figure 2.14 qui montre le circuit d'eau blanche primaire [8].

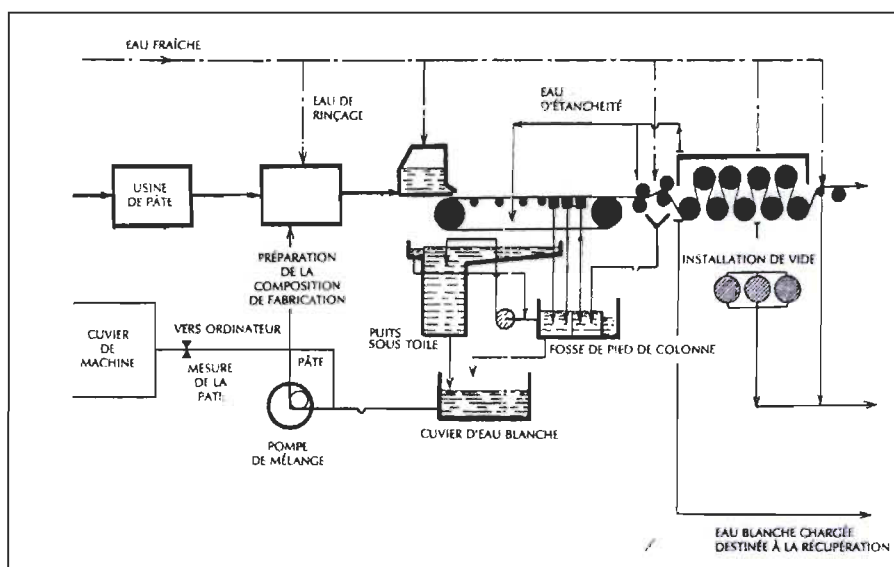


Figure 2.14 Circuit d'eau blanche primaire

2.3.2 Circuit d'eau blanche secondaire

L'objectif du circuit secondaire est de réaliser une récupération maximale d'eau blanche dans le but de minimiser les besoins en eau fraîche d'appoint dans les diverses étapes du procédé de fabrication. Le système d'eau blanche secondaire comprend :

- La récupération du surplus d'eau blanche du circuit primaire
- La clarification d'une partie de cette eau pour acquérir une eau de rinçage
- L'entreposage de l'eau blanche

- La dilution de la pâte dans le désintégrateur
- Le raffinage et le mélange des pâtes
- L'addition de produits d'appoint
- La récupération des cassés humides de fabrication
- Les divers rinçages à l'eau fraîche, clarifiée ou blanche [8]

La pâte récupérée est retournée dans le procédé [5]. Il devient possible de réduire la consommation d'eau fraîche en évitant les gaspillages et en se servant d'eau clarifiée pour les rinçages [8]. Les eaux clarifiées permettent l'alimentation des régulateurs de pression et la dilution de la pâte à la trituration. L'emploi d'eau récupérée présente de nombreux avantages : économie sur le traitement de l'eau fraîche avant son utilisation et sur l'épuration des eaux usées avant leur rejet à l'égout; diminution des pertes de matières fibreuses, des charges et des matières dissoutes, comme les colorants, les pigments, etc.; économie sur le chauffage de l'eau [5].

Le circuit secondaire comporte un clarificateur qui permet d'enlever les matières fines. Il y a séparation de l'eau clarifiée et des résidus solides. Ces derniers sont transportés au cuvier des cassés humides, au cuvier de pâte raffinée ou au cuvier de mélange. Le clarificateur permet la réutilisation de l'eau par les rinceurs. La Figure 2.15 montre le circuit d'eau blanche secondaire [8].

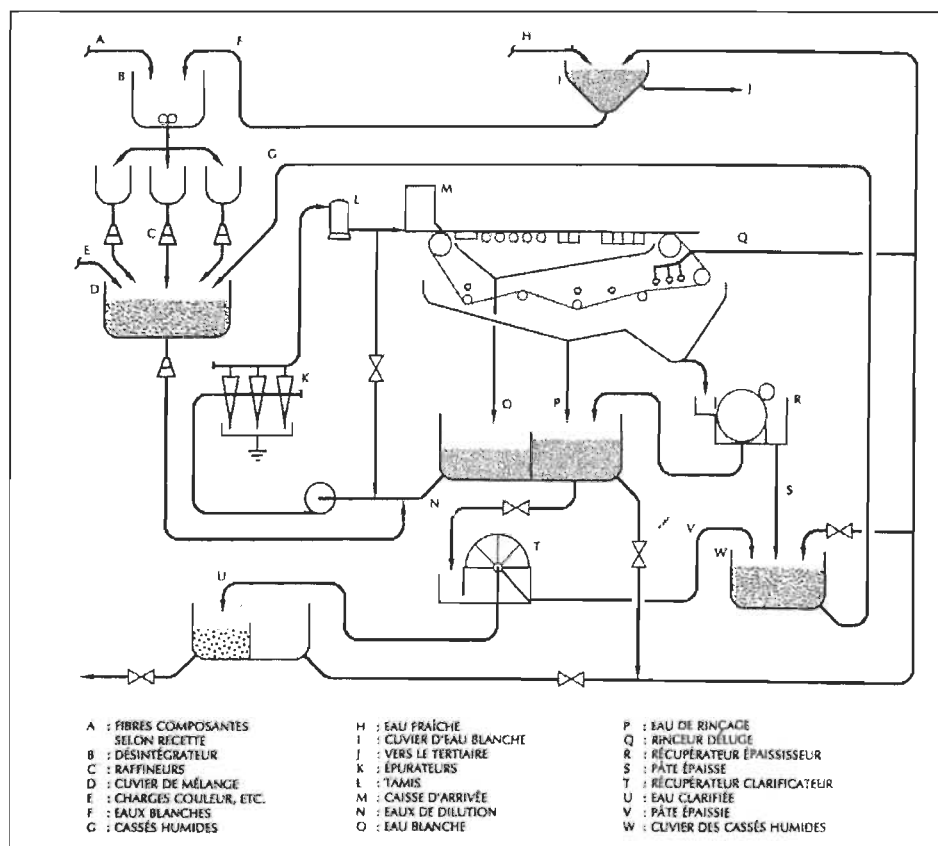


Figure 2.15 Le circuit d'eau blanche secondaire

2.3.3 Circuit d'eau blanche tertiaire

Le circuit tertiaire a trois principales fonctions. Il sert premièrement à soustraire des circuits de fabrication les substances colloïdales. Celles-ci gênent l'égouttage, nuisent à la qualité du produit final et engendrent le développement de boues microbiennes. Le circuit tertiaire permet deuxièmement d'éjecter les matières solubles dont l'accumulation dans l'eau perturbera l'équilibre physico-chimique. Ce circuit permet finalement d'empêcher la concentration des gommes et résines qui se collent aux toiles, colmatent les feutres, encrassent les racles, etc. [8]. Le circuit tertiaire collecte les débits tels que : les excès du circuit secondaire, les rejets de lavage, les fuites et les débits non contrôlés [5]. Les eaux usées du circuit tertiaire sont traitées préalablement à leur rejet à l'égout ou dans le milieu naturel. Le système d'épuration se compose de deux étapes principales. Il y a le traitement primaire qui vise l'élimination des matières en suspension (décantation ou flottation) et le traitement secondaire qui consiste en une épuration biologique [8].

2.3.3.1 Élimination des matières en suspension

La clarification des eaux résiduaires se réalise le plus souvent à l'aide d'un ramasse-pâte conique. Il y a aussi la clarification par sédimentation. Plusieurs usines utilisent de plus des appareils à flottation. Pour aider à la décantation des particules colloïdales, l'ajout de coagulants permet de neutraliser les charges électriques de ces solides et des floculants qui en accélèrent la sédimentation.

Les boues sortent du clarificateur à une concentration de 3%. Il faut les amener à 25% par filtration ou par centrifugation et par la suite à environ 40% par pressage. Les résidus sont entreposés, enfouis ou brûlés dans des fours [8].

2.3.3.2 Traitement biologique

Un second traitement s'avère nécessaire si la teneur en matières organiques est plus élevée que les normes gouvernementales. Ce traitement consiste en un processus naturel de biodégradation conduit de manière accélérée.

Le procédé d'épuration aérobie sert principalement à l'industrie papetière. Les bactéries et les champignons contenus dans les effluents absorbent l'oxygène de l'air et assimilent les matières organiques. Il y a alors conversion de 30 à 70% de la demande biochimique en oxygène en matières insolubles. Les produits de cette épuration sont le gaz carbonique et l'eau.

Le lagunage est la forme la plus simple de traitement biologique. Les effluents séjournent jusqu'à 30 jours maximum dans de grands étangs de 1 à 1,25 m de profondeur.

Les étangs aérés sont munis d'aérateurs mécaniques qui assurent un apport en air et un brassage continu des effluents à traiter. Un taux élevé d'oxygène augmente l'activité biologique et permet de réduire le temps de rétention. Ce taux élevé permet aussi d'accroître la profondeur des bassins et de diminuer la surface des étangs. Ce procédé demeure stable, peu dispendieux et facile d'exploitation.

L'activation des boues requiert peu de surface. Son exploitation et son entretien engendrent des coûts onéreux. Les effluents à teneur élevée en matières organiques sont traités selon cette méthode.

L'oxydation se réalise dans un bassin aéré où une proportion de bactéries suffisante est maintenue pour détruire les matières organiques. Le séjour dans le bassin ne dure que quelques heures alors qu'une partie des boues récupérées doit être réintroduite pour assurer une densité adéquate du floc bactérien. L'effluent du bassin aéré se concentre par décantation et les déchets solides subissent l'enfouissement ou l'incinération.

Les autres alternatives d'épuration utilisent un filtre biologique. Une couche stationnaire de bactéries se forme sur un support filtrant en présence d'air atmosphérique et stimulée par l'addition d'azote et de phosphore. L'opération terminée fait place à une clarification par décantation. Ces filtres s'avèrent plus instables que les systèmes d'activation des boues [8].

2.4 Les technologies de traitements des eaux de procédés papetiers

Le traitement des eaux usées par divers procédés externes est essentiel pour contrer la pollution qui s'accumule dans l'eau blanche recirculée. L'eau blanche recircule jusqu'à un certain niveau de contamination et ensuite elle subira un traitement par un procédé situé dans le circuit primaire de la machine à papier. Trois catégories de technologies de traitement existent : physico-chimique, biologique et fongique. Une revue des traitements de l'eau physico-chimiques est exposée ci-dessous.

2.4.1 Traitements physico-chimiques

Les procédés de traitements physico-chimiques incluent l'enlèvement des solides en suspension, les particules colloïdales, les matières flottantes, la couleur et les composés toxiques soit par sédimentation, flottation, tamisage, adsorption, coagulation, oxydation, ozonation, électrolyse, osmose inverse, ultrafiltration et nanofiltration.

2.4.1.1 Sédimentation et flottation

Les matières en suspension dans les pâtes et papiers sont des particules d'écorce, fibres, débris de fibres, charges et matériaux d'enduit. Cette technologie produit un enlèvement d'environ 80% des solides en suspension. Un enlèvement de 95% des SS est répertorié pour la flottation à air dissous. Ceci fait partie du traitement primaire des effluents dans les usines papetières.

2.4.1.2 Coagulation et précipitation

La coagulation et la floculation s'emploient normalement à l'intérieur du traitement tertiaire dans le traitement des eaux usées papetières. Par exemple, le chitosan s'avère efficace dans l'enlèvement des halogénures organiques adsorbables (AOX), le carbone organique total (COT) et la couleur. L'utilisation d'alum comme coagulant entraîne un enlèvement de 96% du DCO de la machine à papier, de 50% provenant de la mise en pâte et 20% des effluents blanchis. Les polyélectrolytes sont meilleurs que l'alum pour enlever la turbidité, la DCO et la couleur.

2.4.1.3 Adsorption

Le taux d'enlèvement de la couleur par le charbon activé et les cendres de charbon est élevé. Le charbon actif enlève 90% de la couleur, DCO et AOX d'une eau usée blanchie dans un procédé d'adsorption. L'eau usée peut donc être traitée par le charbon activé et l'échange d'ions pour enlever la couleur et le chlore à des niveaux acceptables pour la réutilisation. L'adsorption peut également se réaliser avec des poudres adsorbantes et des supports faits de polymères cationiques. Le réacteur d'adsorption doit fournir une surface de contact importante entre l'eau contaminée et le support. Les principes d'écoulements des fluides doivent être étudiés pour optimiser le rendement du réacteur en question.

2.4.1.4 Oxydation chimique

La méthode d'oxydation humide augmente la biodégradabilité d'un effluent de 30 à 70%. L'enlèvement de la couleur par la combinaison de l'oxydation avec l'ozone et du

réactif de Fenton donne 100% d'enlèvement de la couleur. L'oxydation de soufre réduit total (SRT) donne des produits sans odeur par oxydation catalytiquement augmentée.

2.4.1.5 Filtration par membrane

Les techniques de séparation par membrane sont appropriées pour enlever les AOX, le DCO et la couleur des usines de pâtes et papiers. L'ultrafiltration montre un enlèvement de 54%, 88% et 100% pour le COT, la couleur et les solides en suspension respectivement. L'ultrafiltration avec la flottation à air dissous résulte en 65%, 90% et 100% d'enlèvement de COT, de couleur et des solides en suspension. L'osmose inverse donne un rendement de 88% et 89% pour l'enlèvement de la DBO et la DCO respectivement. La filtration par membrane est appropriée pour enlever les métaux lourds des eaux usées papetières.

2.4.1.6 Ozonation

Par un traitement à l'ozone, une diminution substantielle de DCO, de COT et de la toxicité d'un effluent papetier a été réalisée. L'effluent est devenu biodégradable après ce traitement. De plus avec cette opération, l'enlèvement de l'EDTA s'avère être de 90% et 65% pour la DCO. La couleur s'enlève également avec l'ozone. Un haut dosage d'ozone est nécessaire pour supprimer 50% des extractibles lipophyliques d'une eau usée provenant de pâte thermomécanique [16].

Puisque la réduction de la consommation d'eau fraîche amène à une réutilisation et au recyclage de l'eau de procédé, les composés dissous chargés électrostatiquement ou les composés en suspension circulent et finalement s'accumulent dans le circuit d'eau. La réutilisation et le recyclage génèrent une augmentation de température et en une réduction de l'oxygène dissous. Ultimement, ceci amène une augmentation de la corrosion et une augmentation de l'activité biologique, une réduction de l'efficacité des additifs et une perte de la qualité du produit. Le besoin de recirculation amène inévitablement un besoin de purification de l'eau pour sa réutilisation. Les moyens présents se retrouvent dans les circuits d'eau blanche secondaires et tertiaires. Les moyens de traitement primaires conventionnels se concentrent sur les solides en

suspension et enlèvent les contaminants par une action mécanique. Des exemples typiques sont les clarificateurs de flottation et de sédimentation. Les solides dissous sont traités dans des lagons, des boues activées et des réacteurs aérobie et anaérobie. En dehors du recyclage, les matériaux rejetés ont à être occasionnellement enlevés de l'effluent. La clarification biologique est principalement utilisée pour enlever les substances organiques qui ont un poids moléculaire faible ou en dessous de 1000. De tels composés sont des monosaccharides et des lignanes. Dans les biotraitements il y a aussi plusieurs métaux comme l'acier et le manganèse qui sont enlevés. Toutes ces techniques de purification produisent un concentré qui contient des matériaux qui sont difficiles à récupérer [13].

2.5 Approche de traitement proposée de l'eau blanche

L'approche proposée de traitement de l'eau blanche de ce projet est basée sur l'adsorption. L'eau blanche récupérée dans le circuit primaire qui s'écoule de la table de formation sera traitée par un réacteur à adsorption avec des matrices solides. Ce réacteur est à lit fluidisé circulant (voir section 1.10). Étant donné l'intégration de ce réacteur dans le circuit d'eau, son recyclage sera facilité, car l'eau traitée sera réacheminée vers la machine à papier. Le passage de l'eau dans ce type de réacteur est dynamique, le temps de séjour est court. L'eau fraîche ne sera plus nécessaire pour la production, car l'eau blanche traitée servira de matière première. Il n'y a pas d'ajout de produits chimiques dans ce type de procédé. Le traitement des contaminants de l'eau blanche se réalisera donc dans ce type de procédé. Le phénomène d'adsorption sera exposé ici de manière détaillée.

Tous les procédés d'adsorption peuvent être divisés en deux catégories. Soit l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

2.5.1 Chimisorption

La chimisorption se qualifie comme étant irréversible. Elle est caractérisée par de grands potentiels d'interactions qui mènent à de hautes chaleurs d'adsorption approchant souvent la valeur des liens chimiques. Elle implique de vrais liens chimiques de

l'adsorbat avec la surface de l'adsorbant. Elle se produit à des températures au-dessus de la température critique de l'adsorbat. La chimisorption est habituellement associée avec une énergie d'activation. Ce type d'adsorption est nécessairement limité à une simple couche d'adsorbat lié chimiquement à la surface. Les molécules adsorbées sont plus localisées sur la surface lorsque comparées à la physisorption. En raison de la formation d'un lien chimique entre une molécule de l'adsorbat et un site spécifique sur la surface; la molécule est moins libre de migrer [28]. La Figure 2.16 représente la chimisorption [55]. Dans cette figure un atome de chrome est présent dans la 3^e et 4^e couche sous l'atome sulfureux. Ces deux configurations sont les sites 4 et 3 respectivement. Les énergies d'adsorption sont de -3,09 et -2,79 eV respectivement. Les flèches dans les figures du centre et de droite indiquent le lien Os de l'atome sulfureux et les oxygènes du SO₂ sont liés au chrome en surface marqué par le numéro 1. L'angle O-S-O est de 106° et les angles Os-S-O sont de 100° et 94°. Les nombres dans les figures du centre et de droite sont pour individualiser la couche. Les grosses sphères oranges sont pour les atomes S; les sphères moyenne rouges et bleues sont pour les Os et O respectivement; et les petites sphères bleues clair sont pour les atomes Cr [55].

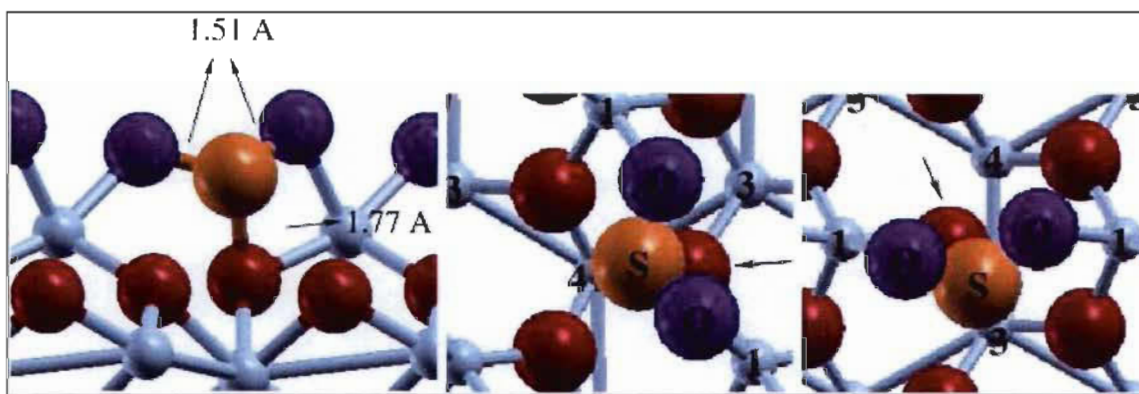


Figure 2.16 Chimisorption du SO₂ sur α -Cr₂O₃ (0001): Gauche) Vue latérale de la formation du sulfite après l'adsorption du SO₂ avec la formation d'un lien S-Os plus long (1.77 Å), Centre et Droite) Vue de dessus des deux géométries (configurations).

2.5.2 Physisorption

Ce type d'adsorption est réversible, c'est-à-dire qu'il comprend de la désorption. La physisorption se produit en présence d'un adsorbat qui est amené en contact avec la surface de l'adsorbant solide. Les caractéristiques de la physisorption sont les suivantes :

1. L'adsorption physique est accompagnée par de faibles chaleurs d'adsorption avec aucun changement violent de structure se produisant à la surface durant la mesure d'adsorption.
2. Peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche d'adsorbat.
3. L'équilibre de l'adsorption physique est atteint rapidement puisque qu'aucune énergie d'activation n'est requise comme c'est généralement le cas avec la chimisorption. Une exception ici est l'adsorption dans de petits pores où la diffusion peut limiter la vitesse d'adsorption.
4. L'adsorption physique est complètement réversible, permettant aussi bien au procédé d'adsorption et de désorption d'être étudiés.
5. Les molécules adsorbées physiquement ne sont pas limitées à des sites spécifiques et sont libres de couvrir la surface entière [28]. La Figure 2.17 montre l'adsorption physique [56].

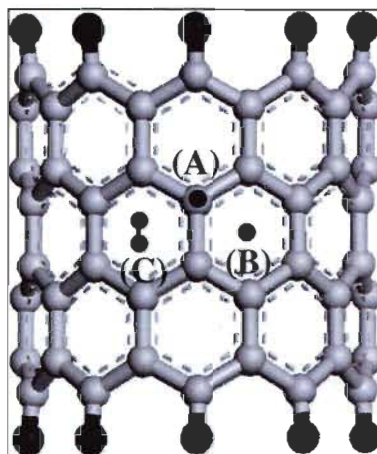


Figure 2.17 Configurations atomiques de la physisorption avec l'axe d'une molécule de H_2 perpendiculaire au-dessus d'un atome de carbone sur le mur CNT (10, 0) (A), au-dessus d'un hexagone avec un axe moléculaire perpendiculaire (B) et parallèle (C) à la surface hexagonale.

2.5.3 Interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques appartiennent à la physisorption. Les molécules adsorbées se retrouvent en surface et aussi dans les pores. Ce lien n'est pas permanent étant donné qu'il implique la répulsion et le détachement de l'espèce chimique (désorption). Les interactions entre les particules se présentent comme un équilibre entre deux forces opposées. Ces forces sont identifiées comme étant la répulsion électrostatique et l'attraction de Van der Waals.

2.5.3.1 Répulsion

La répulsion électrostatique devient significative quand deux particules s'approchent l'une de l'autre et que leur double couche électrique commence à se chevaucher. De l'énergie est requise pour surmonter cette répulsion et forcer les particules ensemble. Le niveau d'énergie requis augmente dramatiquement à mesure que les particules s'approchent l'une de l'autre.

2.5.3.2 Attraction

L'attraction de Van der Waals entre deux colloïdes est actuellement le résultat de deux forces entre deux molécules individuelles de chaque colloïde. L'effet est additif; une molécule du premier colloïde a une attraction de Van der Waals à chaque molécule du second colloïde. Ceci est répété pour chaque molécule du premier colloïde et la force totale est la somme de tous ceux-ci [57].

L'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines enduites de polydadmec est une physisorption. Une des caractéristiques de la physisorption qui se retrouve dans le cas présent est une adsorption réversible, car elle comporte une désorption des molécules de PGA. La physisorption démontre également une adsorption plus localisée dans les pores. La surface peut être couverte par plus d'une couche d'adsorbat et l'équilibre est atteint rapidement. Les molécules sont libres de couvrir la surface entière. La physisorption est caractérisée par les interactions électrostatiques, tel est notre cas. Le polydadmec est de charge positive et attire l'acide polygalacturonique qui est de charge négative. Les interactions des particules se présentent comme un équilibre entre deux forces opposées. Notre adsorption présente donc des interactions de répulsion entre les molécules adsorbées (PGA-PGA) et ne peut donc pas comprendre de multicouche.

2.6 Théorie de l'adsorption

Le mécanisme d'adsorption le plus approprié est le modèle de Langmuir. Ce modèle présente une simple couche moléculaire sur une surface homogène. La répulsion entre les molécules de PGA donne une monocouche. L'adsorption de Langmuir est également réversible et comprend de la désorption. Le PGA, lorsqu'il atteint l'équilibre en adsorption, des molécules de PGA qui ne sont pas complètement entourées par du PGA se dissocient de la fine et se retrouvent en solution [28].

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description de la façon dont l'adsorbat interagira avec un adsorbant et sont critiques en optimisant l'usage de l'adsorbant. Ainsi, la corrélation de données à l'équilibre en utilisant une équation théorique ou empirique est essentielle pour l'interprétation de données d'adsorption et la

prédiction. Plusieurs modèles ont été publiés dans la littérature pour décrire les données expérimentales des isothermes d'adsorption. La visée de ceci est de prédire les interactions du PGA avec les fines en fonction des modèles théoriques et aussi de trouver des paramètres qui permettent une comparaison des adsorbants testés [58]. Des méthodes de régression sont habituellement utilisées pour déterminer les paramètres des équations isothermes. Deux étapes doivent être suivies pour effectuer une description adéquate des données d'adsorption. Il faut premièrement choisir une équation qui décrira les données avec une bonne exactitude. Deuxièmement, des méthodes de régression ont à être employées pour trouver un ensemble de paramètres optimaux. Les principales équations d'isothermes qui ont fait leurs preuves comme étant utiles pour décrire des données d'adsorption sont présentés ci-dessous [59].

2.6.1 L'isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante [59]:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad \text{Équation 2.1}$$

C_e est la concentration en phase liquide de l'adsorbat (mg/L), q_e est la quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre (mg/g), q_m est la capacité d'adsorption maximale (mg/g) et b est la constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Ce modèle permet de prédire le nombre de molécules d'adsorbat pour couvrir le solide avec une simple couche moléculaire. La section de chaque molécule ou l'aire efficace couverte par chaque molécule adsorbée sur la surface est également importante. L'aire de surface est le produit du nombre de molécules dans une monocouche complète et la section efficace d'une molécule d'adsorbat. La surface présente une homogénéité. Il n'y a aucune interaction latérale entre les molécules adsorbées. L'adsorption est réversible [28].

2.6.2 L'isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est la suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Équation 2.2}$$

K_F est une constante indiquant la capacité d'adsorption de l'adsorbant ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) et n est une constante empirique reliée à l'ampleur de la force d'entraînement d'adsorption [58].

Si l'adsorption obéit à l'équation de Freundlich, K_F et n peuvent être obtenus à partir de la courbe de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$. Ceci devrait donner une ligne droite avec une pente de $1/n$ et une ordonnée à l'origine de $\ln K_F$ [60].

Freundlich représente une adsorption non-idéale sur des surfaces hétérogènes ainsi qu'une adsorption multicouche.

2.6.3 Les autres isothermes

Les autres isothermes sont données ci-dessous [58] :

L'équation de Redlich-Peterson est la suivante:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e^\alpha} \quad \text{Équation 2.3}$$

Redlich et Peterson ont proposé une équation empirique qui incorpore trois paramètres qui peuvent être utilisés pour représenter l'équilibre d'adsorption à travers une large plage. Cette équation peut être appliquée dans des systèmes homogènes et hétérogènes due à sa polyvalence. b est la constante de l'isotherme (L/mg) et α est un exposant qui varie entre 0 et 1. Cette isotherme combine des éléments des équations de Langmuir et de Freundlich et le mécanisme d'adsorption est un hybride. Ce dernier ne suit pas une adsorption monocouche idéale.

L'équation de Tòth est la suivante :

$$q_e = \frac{q_m C_e}{(b + C_e^\alpha)^{1/\alpha}} \quad \text{Équation 2.4}$$

Le modèle de Tòth est dérivé à partir de la théorie potentielle et est applicable à l'adsorption hétérogène. Cette isotherme présuppose une distribution d'énergie quasi-gaussienne. La plupart des sites ont une énergie d'adsorption plus faible que l'énergie maximale [61].

Dans notre cas, nous allons utiliser tous les mécanismes d'adsorption présentés ici. Les isothermes d'adsorption sont largement utilisées pour caractériser la rétention des produits chimiques dans un milieu aqueux. Des équations simples, comme les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont communément utilisées pour décrire les données d'adsorption. Souvent ces équations ne décrivent pas précisément les données. Conséquemment, des équations plus compliquées ont à être utilisées. Il est crucial que les données soient décrites adéquatement avec les équations appropriées. Les équations d'isothermes ont été prouvées comme étant utiles pour décrire les données d'adsorption. Les isothermes utilisés sont rationnels (Langmuir) et de puissance (Freundlich, Redlich-Peterson et Tòth). D'un côté, nous devons connaître quelles classes d'isothermes sont les plus importants pour l'eau blanche et nous devons prendre en compte quels procédés amènent à des types d'isothermes particuliers. La classification de Giles et al. (1974) classifiait les isothermes en se basant sur leurs pentes initiales et courbatures. Ils ont distingués entre la haute affinité (H), Langmuir (L), la partition constante (C), et la forme sigmoïde comme classes d'isothermes. Généralement, les isothermes S ont une forme concave à de faibles concentrations. Tandis que les isothermes H et L ont une forme convexe, les pentes des isothermes H atteignent de hautes valeurs et les pentes des isothermes L demeurent constantes. Les isothermes C sont définis par une affinité d'adsorption constante, exprimée comme une ligne dans une courbe s vs c . Les sous-groupes sont définis par le comportement de l'adsorption à de hautes concentrations. Le sous-groupe 1 ne montre pas de plateau, tandis que le sous-groupe 2 est caractérisé par un plateau. Le modèle le plus approprié est donc Langmuir et présente une saturation à 100 ppm. Le modèle correspondant est donc L2. La classe d'isotherme L est basée sur le comportement à de faibles concentrations. La pente des isothermes L devrait être constante quand la concentration approche 0. Les équations d'isothermes Langmuir, deux-sites Langmuir, Tòth et Redlich-Peterson peuvent décrire les données de type L. Ces modèles ont donc été choisis, sauf le Langmuir à deux-sites, car celui-ci ne

correspond à l'adsorbant qui présente que des molécules de polyadmac en sa surface. Le but de réaliser des isothermes est de connaître la concentration de saturation pour pouvoir effectuer la cinétique d'adsorption des contaminants sur les fines. Le phénomène d'adsorption sera décrit par un mécanisme d'adsorption qui mettra en lumière les étapes de l'adsorption des contaminants sur les fines.

Giles et al. (1974) ont caractérisés les isothermes de haute affinité (classe H) en accord avec leur comportement à de faibles concentrations. L'affinité qui approche l'infini quand la concentration atteint 0 n'a pas de sens d'un point de vue thermodynamique. L'isotherme de Freundlich, le général Langmuir-Freundlich et le général Freundlich. Toutes celles-ci impliquent des fonctions de puissance qui peuvent être dérivées à partir des distributions d'affinité de sites continues. L'isotherme de Freundlich a été utilisé dans notre sélection, car il présente une forme convexe tel que les isothermes de type L.

Le modèle de Freundlich est une adsorption non-idéale sur des surfaces hétérogènes. L'adsorption dans notre cas est idéale, car uniforme. Freundlich est une adsorption multicouche, ce qui ne correspond pas à l'adsorption en jeu. L'isotherme de Redlich-Peterson est applicable à des systèmes homogènes et hétérogènes et combine le modèle de Langmuir et de Freundlich. L'isotherme de Freundlich comme nous l'avons expliqué n'est pas celui qui correspond à notre adsorption. Pour ce qui est de l'isotherme de Tòth, l'adsorption ne se localise pas sur une surface hétérogène, mais la surface est bien homogène tel que démontré par Langmuir [59].

2.7 Cinétique d'adsorption

Il existe divers modèles cinétiques pour décrire le procédé d'adsorption. La cinétique se définit comme étant une vitesse d'adsorption. L'adsorption d'un soluté par un solide dans une solution aqueuse est un phénomène où la cinétique est souvent complexe. Le taux d'adsorption est fortement influencé par plusieurs paramètres reliés à l'état du solide, généralement ayant une surface hétérogène réactive, et des conditions physicochimiques sous lesquelles l'adsorption est dirigée.

Dans le but d'interpréter les données expérimentales, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne le processus d'adsorption. En général, l'adsorption peut être décrite comme une série d'étapes :

- Le transport de l'adsorbat à partir du fluide à la surface externe de l'adsorbant à travers la couche limite (diffusion du film)
- La diffusion de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant (diffusion des particules)
- L'adsorption elle-même sur la surface

Les modèles utilisés pour déterminer quelle est l'étape rapide ou lente sont le pseudo premier ordre, le pseudo deuxième ordre, le modèle de Weber et Morris et finalement le modèle de Bangham. L'adsorption étudiée du PGA sur des fines enduites de polyadmac est une physisorption. L'adsorption comporte deux étapes : en surface et dans les pores. La morphologie des fines démontre bien des groupements fonctionnels présents sur la surface et dans les pores. L'adsorption est réversible et comprend de la désorption. L'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Le modèle cinétique le plus approprié est le pseudo deuxième ordre. L'adsorption initiale rapide montre une adsorption de surface qui domine le processus d'adsorption. L'étape limitante n'est donc pas l'adsorption dans les pores comme le voudrait les modèles de Weber et Morris ou de Bangham. Ces modèles décrivent bien les phénomènes impliqués dans le processus d'adsorption et sont les plus utilisés.

2.7.1 Le pseudo de premier ordre

Les molécules d'adsorption à partir d'une phase liquide à une phase solide peuvent être considérées comme un procédé réversible avec l'équilibre étant établi entre la solution et la phase solide.

L'expression de pseudo premier ordre est présentée ci-dessous :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_{eq} - Q_t) \quad \text{Équation 2.5}$$

Q_t et Q_{eq} sont la quantité d'adsorbat adsorbé sur l'adsorbant (mg/g) au temps t et à l'équilibre respectivement. K_1 est la constante de vitesse. En intégrant et en appliquant la condition limite $t=0$ et $Q_t=0$ à $t=t$ et $Q_{eq}=Q_t$ à l'équation 2.5 :

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \frac{K_1 t}{2.303} \quad \text{Équation 2.6}$$

L'applicabilité de ce modèle est contrôlée en réalisant un graphique $\log (Q_{eq} - Q_t)$ en fonction du temps qui devrait donner une droite. K_1 et Q_{eq} sont obtenus avec la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

2.7.2 Le pseudo de deuxième ordre

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Le modèle est exprimé par :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_{eq} - Q_t)^2 \quad \text{Équation 2.7}$$

K_2 est la constante de vitesse. Intégrant et appliquant les conditions limites $t=0$ et $Q_t=0$ à $t=t$ et $Q_{eq}=Q_t$ à l'équation 2.7, ce qui donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad \text{Équation 2.8}$$

Si le modèle est applicable aux données, une courbe de t/Q_t en fonction du temps devrait donner une droite. K_2 et un Q_{eq} théorique peuvent être obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

2.7.3 Le modèle de Weber et Morris

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes :

1. La molécule doit diffuser dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant qui se définit comme le transport externe.
2. Transport de l'adsorbant de la surface à l'intérieur des sites par diffusion interne.
3. Adsorption des sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores.

Le taux d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente, c'est-à-dire celle qui est limitante. La possibilité de diffusion particulaire comme étant l'étape limitante peut être déterminée par le modèle de Weber et Morris exprimé par :

$$Q_t = K_i \times t^{0.5} \quad \text{Équation 2.9}$$

Q_t est la quantité adsorbée au temps t (mg/g) et K_i est la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire ou de diffusion dans les pores. Ces courbes sont généralement initialement courbées dues à la diffusion de l'adsorbant à travers la solution à la surface externe de l'adsorbant – ou la couche limite de diffusion, c'est-à-dire l'adhérence de surface. La portion suivante linéaire de la courbe indique la diffusion particulaire ou diffusion dans les pores. K_i est obtenue à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe et est la constante de vitesse de la diffusion dans les pores; l'ordonnée à l'origine de la courbe indique l'épaisseur de la couche limite. Plus l'ordonnée à l'origine est grande, plus la contribution à l'adhérence de surface est grande dans l'étape limite de la vitesse.

2.7.4 Le modèle de Bangham

Le modèle cinétique de Bangham explore l'étape de la diffusion lente dans les pores du processus d'adsorption et est défini par :

$$\text{Log log} \left(\frac{C_0}{C_0 - (Q_t m)} \right) = \text{Log} \left(\frac{K_B m}{2.303 \times V} \right) + \alpha \log t \quad \text{Équation 2.10}$$

C_0 est la concentration initiale d'adsorbat (mg/L), V est le volume de la solution (mL), m est la quantité d'adsorbant (g/L), Q_t est la quantité d'adsorbat adsorbé au temps t (mg/g),

et α et K_B sont des constantes. Une courbe linéaire de $\log\log(C_0/(C_0-(Q_t)))$ versus $\log(t)$ indique que l'adsorption est contrôlée par la diffusion dans les pores [60].

Ces modèles permettront d'expliquer de manière détaillée le processus d'adsorption. Les supports devront par la suite être conçus en tenant compte de la vitesse d'adsorption des fines et le design du réacteur dépendra de cette vitesse pour les supports. Nous devons obtenir une cinétique qui sera plus rapide pour les supports que celle trouvée pour les fines pour réaliser une décontamination de l'eau blanche et permettre ensuite son recyclage dans la machine à papier. Le phénomène d'adsorption doit être évalué selon qu'il comprend bel et bien une ou deux étapes par les modèles pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre. Le pseudo premier ordre n'est pas applicable, car le procédé comporte deux étapes.

L'adsorption est un phénomène complexe, qui suit généralement un chemin qui comprend une combinaison d'adsorption de surface et la diffusion dans les pores. L'extension d'une diffusion particulière au procédé total peut être évaluée par le modèle de Weber et Morris. Ce modèle a été choisi en supposant que la vitesse d'adsorption dans les adsorbants poreux est souvent contrôlée par le transport dans les pores. Le modèle de Weber et Morris montre que l'adsorption de surface est prédominante et l'adsorption dans les pores est secondaire. Il est donc, un peu moins applicable que le modèle pseudo deuxième ordre. L'étape de diffusion dans les pores est évaluée par le modèle de Bangham. Cette étape est, comme on l'a vu moins importante, car l'adsorption est principalement en surface.

Tous les modèles cinétiques seront appliqués à l'adsorption des contaminants sur les fines. Les modèles cinétiques étudiés sont représentatifs des étapes se déroulant dans le processus d'adsorption et présentent les diverses variantes reliées à ces étapes. Le modèle de pseudo premier ordre et pseudo de deuxième ordre vont aider à déterminer le nombre d'étapes reliées au phénomène d'adsorption et ce qu'elles représentent. Cette information sera reliée au modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs. Le modèle de diffusion intraparticulaire montre bien la présence d'une étape limitante dans processus d'adsorption et montre une corrélation pour la diffusion dans les pores, ce qui s'avère un modèle très utile dans notre cas. Ce modèle s'apparentera de manière

remarquable avec le modèle basé sur le calcul des réacteurs. Le modèle de diffusion en surface homogène viendra mettre en perspective et confirmer les modèles cinétiques impliqués dans notre modélisation.

Chapitre 3 - Matériel et méthodes

3.1 Les matériaux

3.1.1 La pâte utilisée

La pâte utilisée est une pâte thermomécanique (PTM) non blanchie fabriquée par l'usine Kruger Inc. de Trois-Rivières. La pâte contient 32% de fines, normalement les pâtes mécaniques contiennent une quantité élevée de fines (de 20-35% en poids). Cette pâte provient soit des lignes de raffinage 3, 4 ou 5 de l'usine. Un premier échantillon a été fourni contenant uniquement de la pâte PTM, le contenu de cette pâte est de 83% d'épinette et de 17% de sapin. La consistance de cette pâte se situe entre 4% et 5%. Un deuxième échantillon contenait 6% de pâte de meule et 94% de pâte PTM. Deux autres échantillons ont été utilisés et ceux-ci avaient le même contenu que le tout premier. Tous ces échantillons ont servi pour les essais avec les fines. La composition des essences de cette pâte est la même que celle de la pâte précédente. La pâte utilisée pour les expériences ne comporte pas de dépôt de contaminant (PGA) sur les fines, car elle n'a pas été blanchie. La pâte a été désintégrée à chaud avant de passer aux étapes subséquentes.

3.1.2 Le polydadmac

Le polydadmac (Poly(diallyldimethylammonium chloride)) est un polymère cationique utilisé comme agent de rétention dans les usines papetières lors de la fabrication du papier. C'est une amine quaternaire. Le polydadmac a un contenu de 20% en poids dans l'eau et est fourni par la compagnie Aldrich. La masse molaire est de 100 000-200 000 g/mol. La chromatographie par perméation de gel (GPC) a été utilisée pour déterminer la masse molaire du polydadmac. La méthode utilisée est une standardisation restreinte qui s'appuie sur les standards d'oxyde de polyéthylène (PEO). Cette calibration nécessite la masse molaire en masse M_w qui est déterminée par la diffusion de la lumière et la masse molaire en nombre M_n déterminée par osmométrie. Les masses molaires moyennes sont calculées par des mesures de viscosité capillaire en utilisant la relation de Mark-

Houwink. La masse molaire est mesurée dans un système équipé de colonnes Ultrahydrogel 500 et Ultrahydrogel 2000 de caractéristiques 7.8 x 300 mm et provenant de chez Waters Corporation (Milford Massachusset USA). Le système est employé avec pompe 626, Controller 600, autosamplers 717 plus, DIR 2410. La température de la colonne est de 35°C, l'éluent utilisé est 0,3 M d'acide acétique et 0,3 M d'acétate de sodium et le flux est de 0,9 mL/min. Le détecteur employé est un détecteur à indice de réfraction. La valeur exacte de la masse molaire est de 129 300 g/mol. Cette valeur correspond à un polydadmac de masse moléculaire faible [62]. La densité de charge est de 4,35 meq/g. La concentration est de 1 éq/L. La solution mère a été diluée à 0,001 éq/L pour l'utiliser dans les essais d'adsorption. La Figure 3.1 montre une molécule de polydadmac [63].

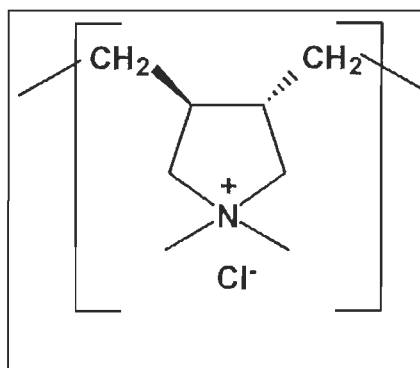


Figure 3.1 Molécule de polydadmac

3.1.3 L'acide polygalacturonique

L'acide polygalacturonique (PGA) utilisé provient de l'orange et se retrouve sous forme de poudre. Il s'identifie communément comme la pectine. La compagnie Sigma est le fournisseur de ce produit. La densité de charge du PGA est de 4,72 meq/g à un pH de 4,5 et de 6,49 meq/g à un pH de 6,5. La Figure 3.2 montre une molécule d'acide polygalacturonique [64].

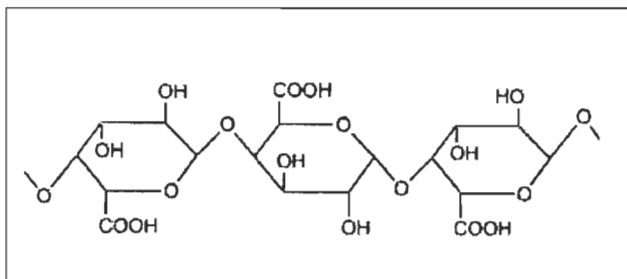


Figure 3.2 Molécule d'acide polygalacturonique

3.2 Les appareils de mesures

3.2.1 Le fractionnement de la pâte

Pour réaliser le fractionnement de la pâte, deux appareils ont été utilisés : l'appareil de drainage dynamique Britt-Jar et le classificateur de fibres Bauer McNett. Le but étant d'obtenir des fines qui sont caractéristiques d'une eau blanche. La grande surface spécifique des fines les rendent plus favorables à l'adsorption que les fibres. Une comparaison entre ces deux méthodes de fractionnement peut être réalisée. Une détermination de la méthode la plus appropriée est effectuée pour obtenir des fines qui sont le plus représentatives possible des conditions présentes en usine papetière. L'adsorption du polyadmac sera différente selon la méthode choisie. La qualité des fines peut se détériorer si les fines sont circulées dans le système d'eau blanche pour une période de temps donnée. La morphologie des fines P150 du Britt-jar ne présente pas de différences marquées face à celles du P150 du Bauer McNett [65]. La fraction P100 (R200) du Bauer McNett est une fraction de matériel fin, c'est-à-dire de fibres courtes. La fraction P200 est très diluée et ne permet pas d'avoir une bonne quantité de fines pour effectuer les essais. Nous avons utilisé du matériel qui se retrouve dans l'eau blanche, c'est-à-dire des fibres courtes. Les fibres courtes P150 se retrouvent dans la fraction recueillie du P100 du Bauer McNett, car la fraction P150 du Britt-Jar a été récupérée. Le fait de prendre la fraction P100 du Bauer McNett permet d'avoir une plage assez large de fines-fibres. Les mesures P200 n'ont pas été effectuées pour ces raisons.

3.2.1.1 Le classificateur de fibres Bauer McNett

Le fractionnement de la pâte pour obtenir des fines a été réalisé premièrement avec un classificateur de fibres Bauer McNett. Ce fractionnement permet de classer les fibres et les fines selon leur longueur et leur flexibilité. Le Bauer McNett opère par le passage sélectif de fibres à travers les mailles d'un tamis. L'eau circule dans cinq réservoirs (R14, R28, R48, R100, R200) pour entraîner les fibres et réaliser le fractionnement. Le fractionnement s'effectue en mettant 10 g de pâte dans l'appareil. La fraction R200 est récupérée pour ce qui est des fines. Celles-ci sont mises en suspension avec de l'eau déminéralisée et la consistance est mesurée [25].

Traditionnellement, la méthode de fractionnement privilégiée pour effectuer des analyses sur les propriétés de la pâte est le Bauer McNett. Un large volume d'eau est utilisé dans ce cas et ceci influence les propriétés des fines de différentes façons. Les substances adsorbées sur la surface des particules peuvent être lavées vers l'égoût. Les substances solubles peuvent aussi être enlevées de la pâte à l'eau. Les fines peuvent adsorber des substances provenant de l'eau, tels que les ions métalliques. L'enlèvement des extractibles dans cette méthode de fractionnement mènent à une meilleure qualité des fines recueillies. En utilisant le Bauer McNett, la qualité des fines peut changer drastiquement et l'adsorption s'en trouvera modifiée [65].

3.2.1.2 L'appareil de drainage dynamique Britt-Jar

Le Britt-jar a un réservoir cylindrique qui est équipé d'une hélice pour l'agitation et d'un tamis de 150 mailles au pouce en son fond. L'hélice doit se trouver très près du fond du Britt-jar pour ne pas qu'un matelas fibreux se forme sur le tamis. Un litre de pâte en suspension (consistance de 0,5 %) a été versé dans le contenant du Britt-jar. L'agitation a été fixée à 1200 rpm et la valve est ouverte pour laisser s'écouler la suspension de fines. Le lavage s'effectue avec de l'eau déminéralisée. Lorsque le niveau dans la fiole diminuait à environ 100 mL, un autre litre était ajouté. Un total de 3 L d'eau déminéralisée est donc ajouté de cette façon. Un volume de filtrat de 4 L est alors recueilli. Pour obtenir une consistance plus élevée, la suspension provenant du Britt-jar est centrifugée dans 4 contenants de 500 mL à 3400 rpm pour une période de 30

minutes. Les contenants sont alors récupérés et le surnageant est pipeté par succion. Les fines en suspension sont recueillies dans une chaudière. Un filtre en fibre de verre de microanalyse sert à déterminer la consistance de la suspension de fines. Dans le cas du Britt-jar, la quantité d'eau utilisée est moindre que pour le Bauer McNett. Les fines obtenues ont un contenu en extractibles exceptionnellement élevé. Il est quatre fois plus grand que celui des fines provenant du Bauer McNett. Cette méthode est recommandée quand les propriétés des fines qui sont significativement affectées par l'environnement chimique, doivent être étudiées. La possibilité d'erreurs est ainsi réduite, car elle était due au lavage intensif du Bauer McNett; le volume d'eau nécessaire pour le fractionnement est moindre et la qualité de l'eau utilisée est meilleure (deminéralisée). Cette méthode donne des fines avec des propriétés proches de celles obtenues dans une usine [65].

3.2.2 L'analyseur de fibres

L'appareil «Fiber Quality Analyser» (FQA) mesure la longueur des fibres et leur forme en suspension tel que l'ondulation, les microcompressions, les discontinuités en dent de scie et la masse linéique des fibres. Le FQA incorpore une cellule hydrodynamique avec fenêtre en 2 dimensions qui oriente les fibres de telle sorte que leur longueur et leur forme peuvent être mesurées. La section de 30 mm² élimine les problèmes de débit irréguliers ou d'obstruction. La cellule en 2 dimensions est illuminée uniformément sur la surface entière de 100 mm² à l'aide d'une illumination diffuse. Cette illumination se fait dans l'infrarouge lointain (700 nm). Le capteur d'image est équipé d'un filtre de lumière polarisée pour une sensibilité maximale. L'appareil mesure de 5 à 40 fibres par seconde avec un débit d'opération normal à une consistance de 5 mg/L [25].

3.2.3 La microscopie optique

Le microscope optique Zeiss permet d'obtenir une image précise de la morphologie des fibres et des fines. Un appareil photo est monté sur l'oculaire pour permettre de prendre des photos des suspensions de fibres et fines appliquées sur la lame. Une règle micrométrique fait aussi partie de l'équipement.

3.2.4 Les groupements carboxyliques

L'appareil Brinkmann (Metrohm) mesure les groupements COOH dans le cas des fibres et des fines. La titration se réalise avec de l'hydroxyde de sodium à 0,1 M placé dans une micro-burette automatisée tandis que la suspension à laquelle on a ajouté 5 ml de HCl à 0,1 M est agitée avec un agitateur magnétique sous une atmosphère d'azote. La conductivité est suivie durant les mesures. La conductivité se trouve au départ près de 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et descendra à chaque ajout de NaOH. Le logiciel de dosage démarré tracera une courbe de conductivité. Le NaOH est ajouté à un taux de 0,5 mL chaque 5 minutes ce qui donne suffisamment de temps pour que l'équilibre soit atteint entre les lectures. Premièrement, les ions hydrogènes dissociés des groupements acides forts sont neutralisés par le NaOH, la courbe descendante montre donc les sulphonates. La première intersection apparaît, les additions successives de NaOH neutralisent les acides faibles, ce qui crée une droite horizontale qui montre les carboxyles. Le second point d'équivalence prend place. L'excès de NaOH fait augmenter la conductivité et trace la dernière droite ascendante. Les droites sont extrapolées par le logiciel et les deux intersections trouvées déterminent les volumes de NaOH requis pour neutraliser les acides forts et faibles [66].

3.2.5 BET (Brunauer, Emmet et Teller)

La suspension de fines a été mise dans un contenant précisément pour cet appareil. Ensuite, le fond du contenant a été trempé dans l'azote liquide. L'échantillon a alors été placé dans une ouverture de l'appareil et ce dernier mis en fonction.

Le BET Autosorb-I de Quantachrome instruments donne des informations sur la surface spécifique des fines et le volume des pores. Des échantillons provenant du Britt-jar ont été séchés pour enlever l'eau dans un lyophilisateur (0,5 g). Ensuite, ils ont été chauffés à 80°C et dégazés à l'azote pour environ 24 heures dans le BET. Finalement, l'échantillon a été trempé dans l'azote liquide pour 4 à 6 h.

3.2.6 Le réacteur d'adsorption en cuvée

Ce type de réacteur n'a pas d'écoulement de réactifs ou de produits [67]. Un réacteur en cuvée permet de traiter les composés pour une période de temps fixe. Les compositions sont uniformes et les temps de séjour pour tous les réactifs sont constants. Un meilleur rendement et une plus grande sélectivité sont obtenus dans les réacteurs en cuvée. Les données obtenues d'un réacteur de ce type permettent de prédire les performances à plus grande échelle d'autres types de réacteurs [68]. Le circuit d'eau blanche est considéré comme continuellement agité. Les béchers ou les erlenmeyers utilisés dans les expériences sont simulés des réacteurs en cuvée sous agitation. L'incubateur Lab-line permet d'effectuer l'adsorption sous différentes conditions. Des emplacements spécifiques sur une plaque rotative sont mis en mouvement. La vitesse d'agitation est contrôlée et la température également. Plusieurs erlenmeyers peuvent être agités ensemble. Les isothermes d'adsorption des contaminants sur les fines seront effectuées dans ces erlenmeyers sous des conditions constantes. Dans ces récipients, la cinétique d'adsorption prendra place pour des temps donnés. Le calcul des constantes de vitesse peut seulement se réaliser dans ce type de réacteur. Une fois que ces données sont déterminées, elles sont toujours valables pour la cinétique dans un réacteur tubulaire (avec écoulement à l'entrée et à la sortie) comme c'est le cas pour le réacteur à lit fluidisé circulant. La Figure 3.3 montre un réacteur en cuvée [69].

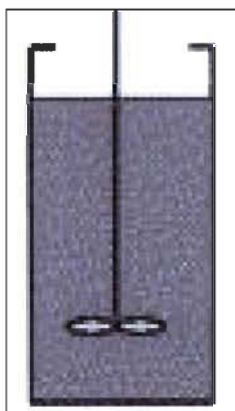


Figure 3.3 Réacteur en cuvée

3.2.7 La mesure du potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta des fines cellulosiques a été effectuée à l'aide de l'appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern Instrument [70].

3.2.8 La demande cationique

L'appareil utilisé est le Mutek PCD-03. La demande cationique permet de connaître la concentration d'une espèce chargée en solution d'un échantillon de 10 mL. La solution de PGA est chargée négativement et indiquera un potentiel négatif. Un polyélectrolyte de charge opposée (polydadmec 0,001N) est ajouté et viendra neutraliser le PGA, c'est-à-dire jusqu'à un potentiel de 0. L'appareil indiquera le volume de polydadmec ajouté en mL et alors la concentration pourra être calculée en eq/L [71].

3.3 Les méthodes expérimentales

3.3.1 Préparation et caractérisation des fibres et des fines

Le fractionnement a été effectué avec le Bauer McNett et le Britt-jar. Toutes les fractions de fibres et de fines ont été recueillies sur le Bauer McNett (R14, R28, R48, R100 et R200). Les fractions P100 et P150 ont été recueillies sur le Britt-jar. Les échantillons ont été analysés au FQA pour déterminer la longueur des fibres et des fines fractionnées. Les échantillons ont été ensuite photographiés au microscope optique pour déterminer leur diamètre à l'aide de la règle micrométrique. Les fines ont été analysées au BET pour déterminer la surface spécifique et le volume des pores.

Les groupements carboxyliques pour les fines et les fibres ont été déterminés. Pour ce qui est des fines, environ 1,25 g de fines de la suspension ont été filtrés sur le filtre de verre de microanalyse. La pâte a été ajoutée à 200 mL de HCl à 0,1 M et agitée avec le mélangeur Braun. Un trempage de la pâte dans l'acide est donc effectué pour une période de 45 minutes. Après ce temps, le liquide est filtré pour enlever l'acide. Un lavage avec 500 mL d'eau déminéralisée par portion de 100 ml (5 fois) est alors réalisé. Le trempage dans l'acide et le lavage sont répétés une seconde fois. Ensuite, 450 mL de NaCl (0,001N) ont été placés dans le bécher avec la pâte et mélangés avec l'appareil

Braun. L'agitation magnétique est démarrée pour bien homogénéiser. Un ajout de 5 mL de HCl (0,1N acculute) est effectué dans le bécher. Il faut ensuite ouvrir un léger flux d'azote et mettre sous tension la micro-burette automatisée qui contient du NaOH (0,1N). Le dosage peut alors être démarré avec l'ordinateur. Lorsque le dosage est terminé, récupérer la pâte, filtrer, sécher et prendre la masse de fines. Cette masse sert au calcul des groupements carboxyliques par le logiciel. Effectuer les régressions pour les courbes descendantes et ascendantes. L'expérience a été répétée 3 fois et une moyenne a été réalisée. Pour ce qui est des fibres, la fraction qui n'a pas traversé le tamis du Brittar a été récupérée pour analyse. Les mêmes étapes que pour les fines ont été répétées à l'exception du nombre de lavages. Trois lavages ont été effectués successivement étant donné que l'indice d'égouttage des fibres est plus élevé que celui des fines.

3.3.2 Préparation des solutions d'acide polygalacturonique

Les solutions d'acide polygalacturonique sont préparées selon une méthodologie précise. Il faut dissoudre 1 gramme d'acide polygalacturonique dans un ballon de 100 mL avec du NaOH à 0,1 M pour une période de 24 heures. Verser la solution dans un bécher qui a un volume d'environ 400 mL. Abaisser le pH de la solution à une valeur d'environ 5 avec du HCl à 0,1 M. Verser le tout dans un ballon de 200 mL. Compléter le ballon avec de l'eau déminéralisée (5000 ppm). Pipeter 50 mL de la solution, déposer dans un ballon de 250 mL et compléter avec de l'eau déminéralisée (1000 ppm). Ces deux solutions ont une durée de vie d'environ une semaine. Pipeter 50 ml de la solution à 1000 ppm, déposer dans un bécher et ajouter 21 mL d'eau déminéralisée. Mettre 0,012 g de NaCl dans la solution et agiter. Mesurer le pH, ajouter du HCl à 0,1 M, lorsqu'il s'approche de 5 ajouter quelques gouttes de solution de HCl dissous dans de l'eau déminéralisée jusqu'à 5. Un pH situé entre 4,95 et 5,05 est accepté.

3.3.3 Détermination des isothermes d'adsorption de polyadmac sur les fines à l'aide de la mesure du potentiel zêta

Cette étape essentielle est préalable à la détermination des isothermes de «contamination» des fines par le PGA. Elle permet de simuler l'état des fines cellulosiques sur une machine à papier lorsque les agents de coagulation et de rétention

sont utilisés. Le but consiste donc à saturer les fines à l'aide du polydadmac (cationique) jusqu'à ce que le potentiel zêta des fines atteigne une valeur positive optimale avant d'introduire les contaminants (PGA). Il s'agit donc de déterminer la quantité de polydadmac nécessaire pour atteindre cette situation.

L'échantillon de pâte provenant du réfrigérateur est chauffé à 25°C. Une burette de 25 mL est remplie de polydadmac préalablement préparé. Un bécher de 150 mL est utilisé pour mettre 100 mL de suspension de fines à 0,1% dans le cas du Bauer McNett (R200) et à 0,2% pour les fines du Britt-jar (P150). Le potentiel zêta est mesuré dans l'état où il n'y a pas de polydadmac pour obtenir le point 0 mL. Ensuite, il y a ajout de 1 mL de polydadmac, agitation de 15 minutes, mesure du potentiel zêta, etc. Lors de l'obtention d'une saturation, l'ajout de polydadmac est cessé. Le plateau doit comporter au moins trois points. Les isothermes d'adsorption du polydadmac avec des fines provenant du Britt-jar et du Bauer McNett peuvent donc être tracées. Pour les fines du Britt-jar, l'expérience a été répétée 2 fois et pour celles du Bauer McNett 3 fois. Une courbe moyenne de chaque isotherme peut donc être tracée à partir de ces données. La quantité de polydadmac nécessaire pour avoir un potentiel zêta à la saturation est donc connu.

3.3.4 Détermination des isothermes d'adsorption de PGA sur les fines saturées à l'aide de la mesure du potentiel zêta

Les échantillons provenant du Bauer McNett ont été étudiés. Lors de l'ajout du volume de polydadmac nécessaire pour la saturation, le potentiel zêta a été mesuré à des intervalles de 30 minutes. Cela prend 2 heures pour l'adsorption complète de polydadmac. Il y a donc 7 mL de polydadmac qui est ajouté à 100 mL de suspension de fines à une consistance de 0,1% à un pH 5 (25°C) pour 2 heures. Après ce temps, le potentiel zêta est mesuré (point 0 mL de PGA). Une burette est remplie d'acide polygalacturonique à 700 ppm au pH analysé. 1 mL de PGA est ajouté à la suspension saturée de polydadmac, agitation pour 15 minutes et mesure du potentiel zêta, etc. À l'obtention d'une saturation de PGA cesser d'ajouter du contaminant. Cette courbe a été répétée 3 fois et une courbe moyenne a été tirée de ces essais.

3.3.5 Détermination des isothermes d'adsorption de PGA sur les fines saturées à l'aide de la mesure de la demande cationique

L'étalonnage s'effectue en mettant 50 mL d'eau déminéralisée dans un erlenmeyer au pH de 5 à 25°C avec la quantité nécessaire d'acide polygalacturonique pour avoir des solutions de concentrations de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 ppm. La demande cationique est alors mesurée pour chaque échantillon. Le but de ces expériences est de connaître le mécanisme d'adsorption du PGA sur les fines. La pâte fractionnée à partir du Britt-jar est utilisée pour les isothermes d'adsorption. Les paramètres qui sont étudiés sont le pH 5, la température à 25°C et la concentration de contaminant. Pour l'acide polygalacturonique des concentrations de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 ppm ont été testées. Des échantillons de 50 mL de suspension de pâte à 0.2% ont été préparés dans des erlenmeyers en ajoutant du sel pour avoir une concentration de 0.01 N. La quantité de sel (NaCl) dans l'eau blanche se situe entre 0 et 0,1 mol/L, mais la quantité optimale est de 0,01 mol/L [72]. La masse de fines est donc de 0,1 gramme. La première étape consiste à ajouter le polydadmec au point de saturation des fines (3,5 mL) comme à la section 3.3.3. L'agitation dure 10 minutes dans l'incubateur à une vitesse de 130 rpm. Le contaminant est donc ajouté et agité lui aussi pour une durée de 10 minutes à la même vitesse que pour le polydadmec. Le potentiel zêta est mesuré. Par la suite, les échantillons sont centrifugés à une vitesse de 3000 rpm pour 30 minutes. Ensuite, le surnageant est recueilli avec une pipette pasteur (environ 6 mL par tube pour un total de 12 mL par échantillon). Les échantillons sont alors agités pour en pipeter 10 mL et mesurer la demande cationique. Les essais sont répétés trois fois et la moyenne est alors calculée.

3.3.6 Essais de désorption du polydadmec et du PGA

Un erlenmeyer est rempli de 50 mL d'une suspension de fines à 0,2 %. Il y a ajout de 3,5 mL de polydadmec et une agitation de 10 minutes dans l'incubateur à 25°C et 130 rpm. Ensuite, des échantillons sont pris à toutes les 10 minutes et le potentiel zêta est mesuré à chaque fois. Les échantillons sont récoltés pour une durée de 1h50 minutes. Une courbe de la désorption du polydadmec en fonction du temps peut donc être tracée. La désorption avec le contaminant est également effectuée. Dans le cas de l'acide

polygalacturonique, 4 mL de contaminant à 700 ppm est ajouté aux fines préalablement saturées de polyadmac. Cette quantité ajoutée de PGA correspond à une concentration de 56 ppm. La même procédure que pour le polyadmac est alors effectuée dans le temps. Les essais sont répétés trois fois et la moyenne est alors calculée.

3.3.7 Détermination des cinétiques d'adsorption de PGA

Les études de cinétiques s'apparentent à la méthodologie utilisée pour les isothermes d'adsorption. La quantité d'acide polygalacturonique est de 100 ppm, car elle correspond au point de saturation des fines. Cette donnée est tirée des isothermes d'adsorption. Les temps d'adsorption et de désorption de l'acide polygalacturonique sur les fines saturées de polyadmac sont variées (10, 20, 30, 40 secondes et 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 minutes respectivement jusqu'à l'obtention de l'équilibre). Les suspensions sont alors centrifugées à 3000 rpm pour 30 minutes et ensuite la demande cationique est mesurée. Les essais sont répétés trois fois et la moyenne est alors calculée.

Chapitre 4 - Résultats

4.1 Caractérisation des fibres et des fines

Le Tableau 4.1 montre les caractéristiques des fibres et des fines produites à l'aide du Bauer McNett et du Britt-Jar.

Tableau 4.1 Longueur et diamètre des fibres et fines provenant du Bauer McNett et du Britt-jar

	Bauer McNett			Britt-jar	
	Longueur mm	Diamètre μm		Longueur mm	Diamètre μm
R14	2,45	3,33	P100	0,230	0,44
R28	2,21	2,22	P150	0,129	0,22
R48	1,3	1,77			
R100	0,550	1,33			
R200	0,213	0,66			

La longueur des fibres diminue à mesure que la taille des mailles du tamis rapetisse. Les fines sont donc les fractions R200 du Bauer McNett et P150 du Britt-jar. Les mesures sur les fines P200 n'ont pas été effectuées pour les raisons évoquées plus haut. Les fines du Britt-jar sont plus courtes que celles du Bauer McNett. Cela aura une incidence sur la taille des pores, la surface spécifique et par conséquent l'adsorption. Le diamètre des fibres diminue à mesure que la longueur des fibres diminue. La précision de la mesure du diamètre est de $\pm 0,1 \mu\text{m}$. Les fines fractionnées selon les deux façons sont choisies pour les essais d'adsorption préliminaires.

Les Figures 4.1 et 4.2 montrent les microphotographies des fines.



Figure 4.1 Microphotographies au microscope optique des fibres courtes (Parties de paroi qui ont été arrachées) du Bauer McNett R200, grossissement : 100X

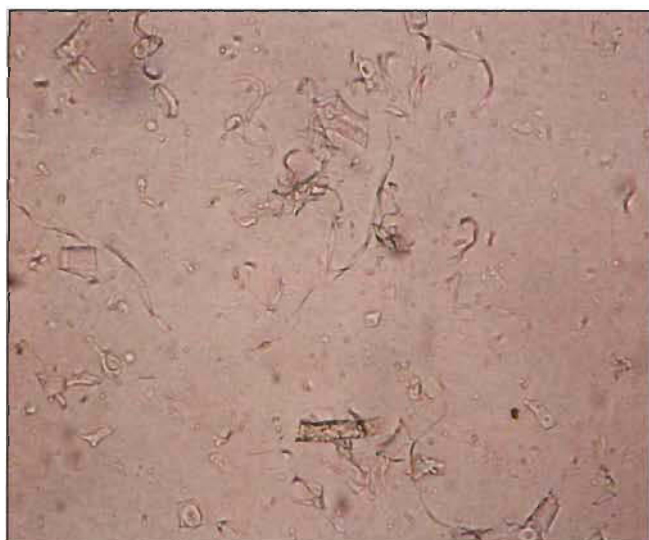


Figure 4.2 Microphotographies au microscope optique des fines du Britt-Jar P150, grossissement : 100X

L'analyse de ces deux microphotographies nous renseigne sur la morphologie des fines choisies. Les fines provenant du Bauer McNett sont des fines fibrillaires. Celles-ci possèdent donc une charge qui se trouve principalement en surface. Les fines du Britt-Jar sont en forme de flocons et ont donc plus de groupements COO^- qui se retrouvent

principalement dans les pores [29]. Les pores sont donc des sites d'adsorption préférentiels pour ce type de fines. Les fines du Britt-jar comportent plus de pores que celles du Bauer McNett. La charge des fines est négative et attirera donc des polymères cationiques. L'adsorption dont il est question est réalisée dans la section qui suit.

La surface spécifique des fines, provenant du Britt-jar, a été mesurée avec le BET et est de $12,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce qui correspond aux données de la littérature soit de 10 à $50 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface spécifique des fibres est de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ [39]. La surface spécifique des fines est 12,9 fois plus grande que celle des fibres. Cette grande surface spécifique démontre bien le fort potentiel d'adsorption des fines. Les sites disponibles sont chargés négativement et constituent principalement les pores.

Les groupements carboxyliques sur les fines et les fibres ont été déterminés. La charge négative est quantifiée par cet essai. Les groupements carboxyliques sont essentiels dans l'adsorption. L'adsorption par unité de surface est donnée par la surface spécifique/groupements carboxyles. L'adsorption se déroule premièrement aux groupements carboxyles. L'adsorption par unité de surface spécifique est la même quand les matrices diffèrent. La distance entre deux groupements carboxyles est très petite. Le nombre de molécules adsorbées à chaque groupement carboxyle diminue avec la concentration de carboxyles. La quantification des groupements carboxyles détermine le nombre de sites d'adsorption présents sur les fibres et les fines. Ces sites accueilleront les molécules de polyadmac [73]. Les figures 4.3 et 4.4 montrent les groupements carboxyliques des fines et des fibres respectivement.

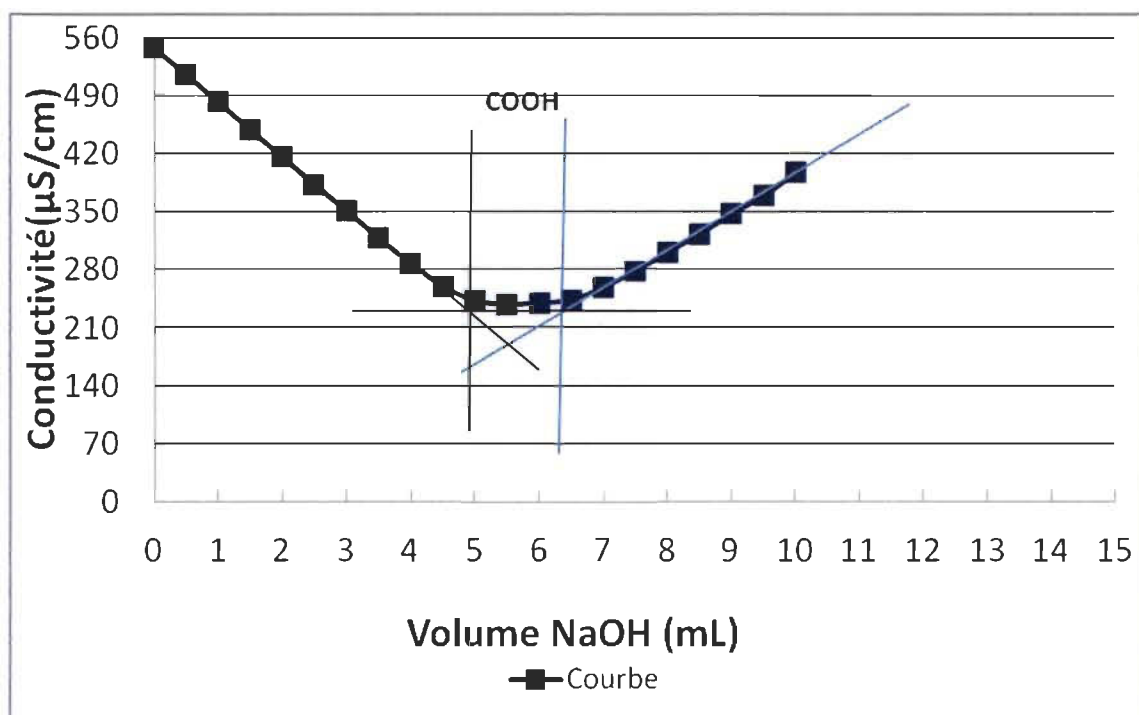


Figure 4.3 Groupements carboxyliques des fines

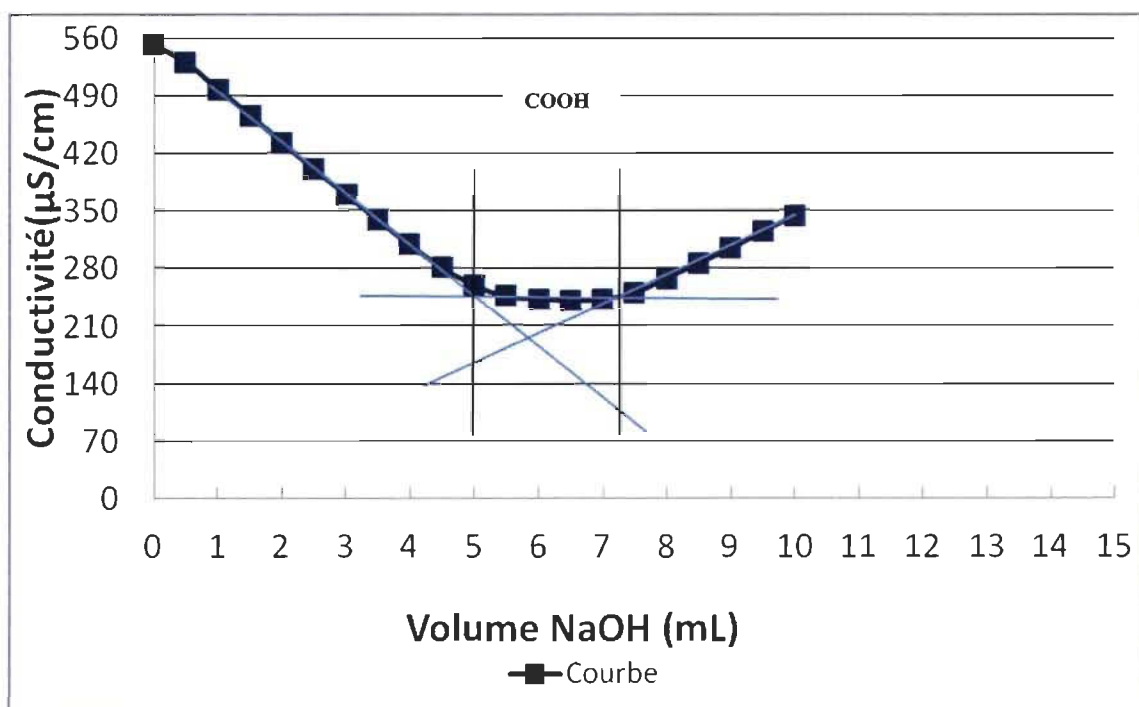


Figure 4.4 Groupements carboxyliques des fibres

La partie descendante de la courbe montre les groupements sulphonates et la partie horizontale les carboxyles. Premièrement, les ions hydrogènes dissociés des groupements acides forts sont neutralisés par le NaOH. La première intersection apparaît, les additions successives de NaOH neutralisent les acides faibles. Le second point d'équivalence prend place. L'excès de NaOH fait augmenter la conductivité et trace la dernière droite ascendante. Les droites doivent être extrapolées et les deux intersections trouvées déterminent les volumes de NaOH requis pour neutraliser les acides forts et faibles [66]. Les sulfonates sont équivalents à 0, ceci est dû au fait qu'il y a 5 ml de HCl présent dans le bécher et qu'à 5 ml de NaOH ajouté les sulfonates sont neutralisés. La quantité de HCl est équivalente à celle du NaOH. Les fines ont 146,5 mmol/kg et les fibres 81,66 mmol/kg de COO^- . Les fines comportent plus de groupements de charge négative que les fibres.

Les groupements carboxyles pour les fibres dans la littérature sont de 83 mmol/kg [74]. Ce qui correspond bien à la valeur obtenue expérimentalement de 81,66 mmol/kg. La valeur s'apparente bien à celle obtenue expérimentalement et sont reproductibles.

Les augmentations ou les diminutions marquées sont associées avec les concentrations changeantes des deux ions les plus conducteurs (l'hydrogène et les ions hydroxyles). Cependant, comme n'importe quelle titration d'une suspension de pâte ou d'un polyélectrolyte, il est nécessaire de suivre la procédure en présence d'un sel neutre. En absence de sel, l'équilibre cause une distribution très inégale des ions mobiles entre l'intérieur de la paroi de la fibre et la solution externe. La courbe descendante représente la neutralisation des ions hydrogène dissociés des groupements acides forts (sulfonates). Lorsque cette étape est terminée le premier point d'équivalence apparaît. Dépassé le premier point d'équivalence, les groupements d'acides carboxyliques faibles commencent à se dissocier et contribuent à la conductivité mesurée; une courbure apparaît. Avec d'autres additions de NaOH, les acides faibles (groupements carboxyliques) sont progressivement neutralisés. Dans cette région, il y a un changement très léger dans la conductivité en raison du faible niveau d'ions hydrogènes en équilibre avec les acides faibles. Le second point d'équivalence apparaît. Au-dessus du second point d'équivalence, la conductivité augmente en proportion avec l'excès de NaOH

présent. Les deux points d'équivalence sont localisés en extrapolant et intersectant les trois portions linéaires de la courbe. Ces courbes montrent l'absence de groupements acides forts étant donné que lors de l'atteinte du point d'équivalence la courbe se dirige vers le second point d'équivalence. Au-delà de ce dernier, la conductivité augmente proportionnellement avec l'excès de NaOH présent [66].

4.2 Simulation de la contamination des fines saturées de polydadmac par du PGA

4.2.1 Saturation des fines par le polydadmac

Le but de cette section est de connaître le volume de polydadmac nécessaire pour saturer les fines. Cette étape est préalable aux isothermes de contamination des fines par le PGA. La Figure 4.5 montre l'effet du polydadmac sur le potentiel zêta des fines récoltées par fractionnement de la pâte thermomécanique à l'aide du Bauer McNett et du Britt-Jar.

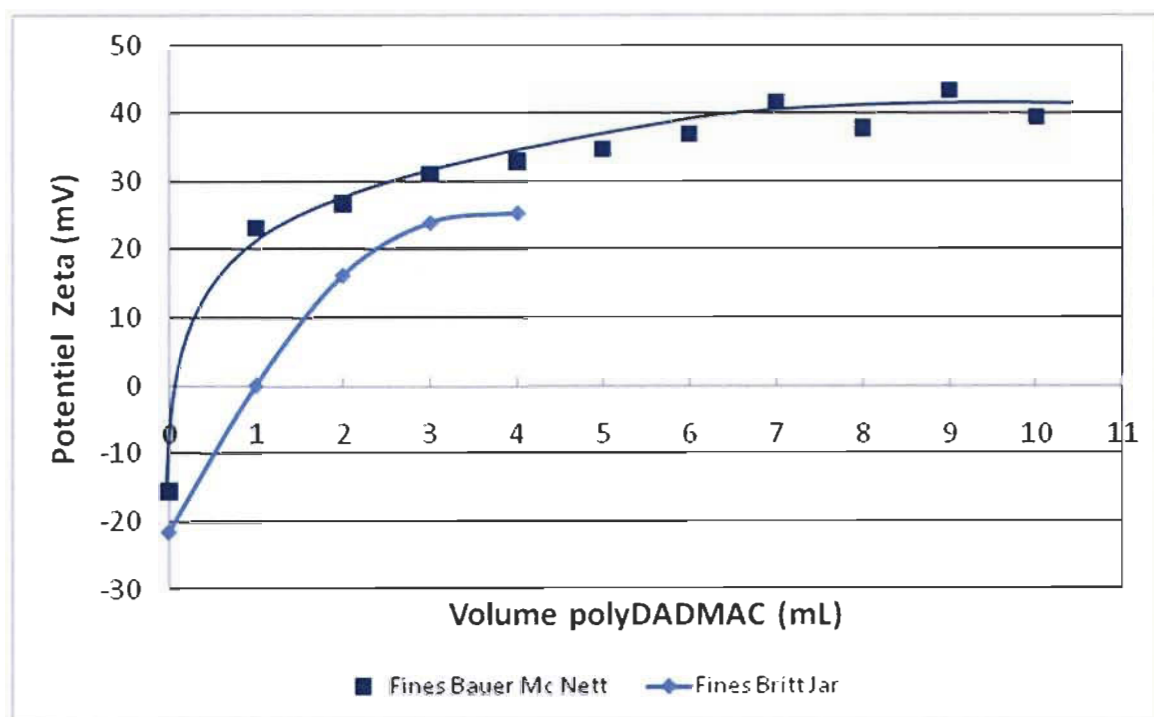


Figure 4.5 Variation du potentiel zêta des fines en fonction de l'addition de POLYDADMAC

Les fines initiales possèdent une charge négative. Cette charge négative est due aux groupements COO^- des fines. Pour ce qui est des fines du Bauer McNett, elles ont une charge d'environ -15 mV et celles du Britt-jar ont une charge négative de plus grande amplitude -20 mV. Les fines du Britt-jar ont plus de groupements chargés qui se retrouvent principalement dans les pores. Le polydadmec utilisé a une masse moléculaire faible. Un polymère de ce type est favorable à l'adsorption, car il possède une surface d'adsorption plus grande pour le polyélectrolyte. Lors de l'ajout de polydadmec (chargé positivement), celui-ci s'adsorbe premièrement sur la surface. La force conductrice pour l'adsorption est l'interaction entre les segments de polymères et la charge de surface. Les contre-ions (réaction d'échange d'ions) des groupements chargés des fines sont échangés avec les groupements chargés du polydadmec. La combinaison des charges sur le polyélectrolyte et des charges des fines suit un ratio 1:1 [75]. Par la suite, il s'introduit dans les pores des fines. Étant donné la faible masse moléculaire du polydadmec, celui-ci pénètre dans les pores microscopiques des fines du Britt-Jar. La taille du polydadmec lui permet d'effectuer le phénomène d'adsorption dans les pores fortement chargés. L'intrusion est complète et les charges sont distribuées également dans tout le pore [76].

Les fines sont neutres à un potentiel de 0 mV, c'est-à-dire au point isoélectrique. Lors des ajouts subséquents de polydadmec, le potentiel des fines devient positif en raison de la charge du polymère cationique. La force du potentiel positif indique le niveau d'adsorption des fines. La vitesse d'adsorption initiale est plus rapide pour les fines du Bauer McNett. Ceci est dû à l'accessibilité des sites d'adsorption qui se trouvent principalement en surface sur les fines du Bauer McNett. Ensuite, l'adsorption dans les pores se déroule. Les fines du Britt-jar ont une plus grande surface spécifique, mais les sites se trouvent moins accessibles initialement, car ils se trouvent principalement dans les pores. La vitesse d'adsorption initiale des fines du Britt-jar est donc moindre, car elle débute par les sites en surface. Les isothermes de polydadmec réalisés avec des fines donnent un point de saturation. Les fines provenant du Bauer McNettaturent à un potentiel zêta de 42 mV et celles du Britt-jar à 23,5 mV. La quantité de polydadmec pour saturer les fines du Britt-jar est de 3,5 mL. La saturation se produit lorsque tous les sites disponibles ont interagi avec le polydadmec. La conformation des polyélectrolytes

adsorbés change lorsque les fibres commencent à être complètement saturées de polymère. Les polyélectrolytes s'adsorbent dans un état très similaire à celui qu'ils ont en solution et avec le temps ils se reconforment en une conformation plus plate en accord avec les théories d'adsorption de polyélectrolytes. Presque toutes les actions du polyélectrolyte dépendent d'une sorte de pont entre les surfaces [75]. Le plateau est atteint lorsque le polymère se reconforme, ce qui engendre un changement de géométrie du polymère en une conformation plate. L'équilibre électrostatique est atteint [75]. L'augmentation plus marquée lorsqu'on passe de 6 mL à 7 mL dans le cas des fines du Bauer McNett, montre une sursaturation de la surface par le polydadmac et quand le polymère commence à se reconformer, il y a aussi un processus de désorption qui prend place. Le temps de reconformation est estimé à partir de la libération de contre-ions du polyélectrolyte et est également estimé par exemple à partir des liens d'un polyacrylamide anionique à différents temps après l'adsorption d'un polyacrylamide de haute masse moléculaire sur les fibres. Le temps de reconformation est donc de 15 minutes [75]. Cette valeur correspond au temps requis pour atteindre l'équilibre lors des ajouts de polydadmac. La courbe des fines du Britt-jar est plus lisse et plus uniforme en regard de l'adsorption. Cette forme de courbe est typique pour une conformation de chaîne diffuse pour une adsorption avec charges électrostatiques pure [75]. Les fines du Bauer McNett possèdent un potentiel d'adsorption faible après 1 mL de polydadmac ajouté et elles sont également lavées par l'eau circulant dans les réservoirs. Les extractibles présents sur ces dernières fines sont envoyés à l'égoût. Les fines du Britt-jar constituent des fines plus apparentées à celles retrouvées en usine, car la circulation d'eau est moindre que dans le cas du Bauer McNett [65]. Le Britt-jar sera donc retenu pour effectuer les essais d'adsorption de contaminants sur les fines.

4.2.2 Impact du PGA sur le potentiel zêta des fines saturées de polydadmac

La Figure 4.6 illustre l'effet de la contamination des fines saturées de polydadmac par l'addition de PGA. L'impact est observé par la réduction du potentiel zêta des fines préalablement saturées de polydadmac (ZP positif) résultant de la neutralisation des sites positifs par le PGA (anionique).

L'isotherme a été réalisée avec des fines provenant du Bauer McNett (seulement pour cet essai) et du PGA à 700 ppm. Sept mL de polydadmacc ont été utilisés au départ dans une suspension à pH 5 et à 25°C. Le pH de 5 a été choisi, car il représente bien les conditions d'une eau blanche industrielle [9]. La présence de HCl diminue le potentiel zêta de 42 (Voir la figure 4.5 courbe Bauer McNett) à 26,23 mV à un volume de PGA de 0 mL. Les ions Cl^- se lient au polydadmacc et viennent agir sur la charge de surface des fines du départ. L'ajout successif de PGA vient diminuer le potentiel zêta créant ainsi une courbe caractéristique qui démontre une neutralisation complète des fines initialement cationiques à un potentiel de -19.77 mV. La neutralisation s'effectue à environ 3 mL de PGA ajouté, ce qui correspond à 210 ppm. Cette courbe démontre que la charge de surface diminue avec l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur le polydadmacc positif qui se trouve sur les fines. La contamination des fines se produit donc, dans un réacteur en cuvette sous agitation.

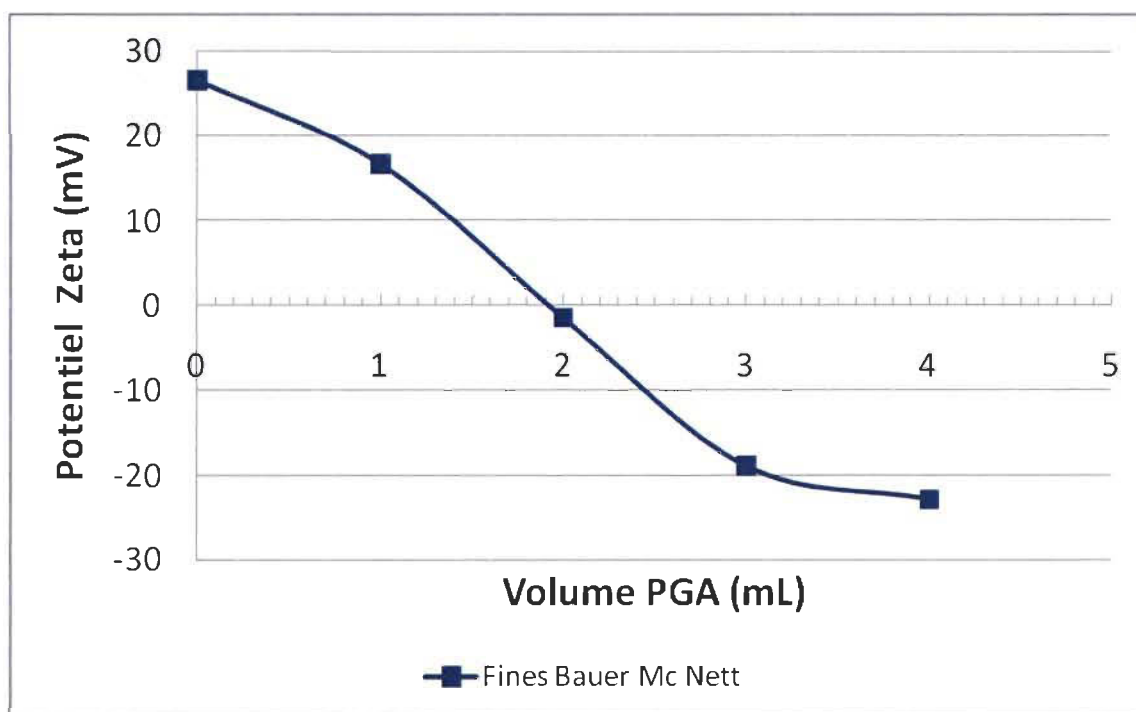


Figure 4.6 Variation du potentiel zêta des fines saturées de DADMAC en fonction de l'addition de PGA

4.3 Isothermes d'adsorption du PGA sur les fines saturées

4.3.1 Impact de l'adsorption du PGA sur les fines

L'impact de l'adsorption du PGA sur les fines saturées de polydadmac sera déterminé par des mesures de la demande cationique et du potentiel zêta. À titre d'exemple, le Tableau 4.2 montre trois mesures de la demande cationique en volume de titrant et leur moyenne a été calculée.

Tableau 4.2 Résultats demande cationique

Concentration PGA (ppm)	Volume Polydadmac (mL)	Volume Polydadmac (mL)	Volume Polydadmac (mL)	Moyenne vol. polydadmac (mL)
0	0	0	0	0
20	----	----	----	----
40	----	----	----	----
60	0,099	0,099	0,107	0,101
80	0,122	0,12	0,124	0,122
100	0,162	0,165	0,148	0,158
120	0,790	0,821	0,711	0,774
140	1,413	1,356	1,285	1,351

La concentration en équivalents/L se calcule de la façon suivante :

$$\text{Concentration (eq/L)} = \frac{\text{Vol. titrant (mL)} \times \text{Conc. titrant (eq/L)}}{\text{Vol. échant. (mL)}} \quad \text{Équation 4.1}$$

Les résultats des concentrations initiales de PGA (ppm) à la demande cationique ont également été calculés en eq/L. La quantité adsorbée se résume donc à $C_0 - C_e$. Le nombre d'équivalents par gramme de fines se calcule de la façon suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad \text{Équation 4.2}$$

Où

q_e = Quantité adsorbée (eq/g)

C_0 = Concentration de PGA initiale (eq/L)

C_e = Concentration de PGA à l'équilibre (eq/L)

V = Volume de la solution (L)

W = Masse de fines (g)

Les résultats sont exposés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 Demande cationique sous forme de charge

Concentration PGA (ppm)	C_e (eq/L)	C_0 (eq/L)	$C_0 - C_e$ (eq/L)	q_e (eq/g)
0	0	0	0	0
20	----	----	----	----
40	----	----	----	----
60	1,016E-05	3,188E-04	3,086E-04	1,543E-04
80	1,220E-05	4,138E-04	4,016E-04	2,008E-04
100	1,583E-05	5,052E-04	4,893E-04	2,446E-04
120	7,740E-05	6,243E-04	5,468E-04	2,734E-04
140	1,351E-04	6,851E-04	5,499E-04	2,7498E-04

La courbe d'étalonnage à la Figure 4.7 permet de convertir les concentrations initiales de PGA (eq/L) en ppm.

Cette courbe permet de connaître une concentration inconnue (mg/L) à partir d'un résultat de la demande cationique (eq/L). L'étalonnage permet de s'assurer que les appareils donnent bien le même résultat de mesure. Cette courbe permettra de convertir toutes les données obtenues à la demande cationique pour les isothermes et la cinétique. Les courbes résultantes seront donc en mg/L.

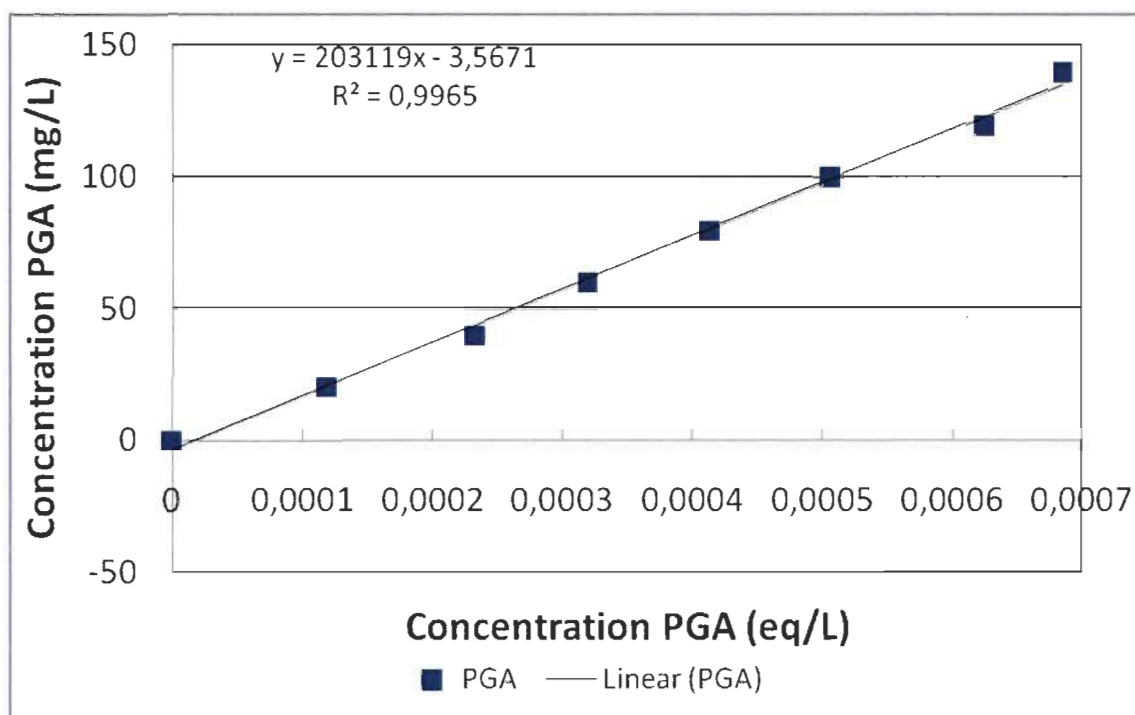


Figure 4.7 Courbe d'étalonnage du PGA

La relation qui lie les deux concentrations ensemble est la suivante :

$$C_e \text{ (mg/L)} = 203119 \cdot C_e \text{ (eq/L)} - 3,5671 \quad \text{Équation 4.3}$$

Le R^2 obtenu de cette courbe est de 0,996. Par contre, il demeure important de faire passer la courbe par le point de données (0,0). Ce point fait partie des données, cet écart est lié aux erreurs expérimentales. L'ordonnée à l'origine est éliminée de l'équation et l'équation de la courbe est alors :

$$C_e \text{ (mg/L)} = 196016 \cdot C_e \text{ (eq/L)} \quad \text{Équation 4.4}$$

Le R^2 de cette courbe est 0,994. Ceci ne s'avère pas être une différence significative avec l'autre courbe. La précision des résultats est pratiquement non affectée par cette modification (0,2%). La pente ainsi trouvée sera conservée pour les calculs de conversion. Le Tableau 4.4 montre les données ainsi converties en mg.

Tableau 4.4 Demande cationique en mg

Concentration PGA (ppm)	C_e (mg/L)	$C_0 - C_e$ (mg/L)	q_e (mg/g)
0	0	0	0
20	----	----	----
40	----	----	----
60	1,992	58,007	29,003
80	2,391	77,608	38,804
100	3,103	96,896	48,448
120	15,172	104,827	52,413
140	26,488	113,511	56,755

L'ajout de HCl et de NaCl vient modifier le potentiel zêta de départ des fines du Brittar. Le HCl vient diminuer le potentiel zêta (ions Cl^- en jeu) en interagissant avec le polyadmac. Le NaCl vient donc l'augmenter d'environ 12 mV (Na^+) et également le diminuer (Cl^-). L'ion Na^+ se combine avec le PGA pour diminuer la charge de surface. À pH 5 et 25°C, l'adsorption complète du PGA se réalise à 100 ppm et -18.86 mV. La Figure 4.8 montre le potentiel zêta en fonction de la concentration de PGA adsorbée sur les fines.

L'apparition d'un plateau démontre bien une saturation à 100 ppm avec 0,01 mol/L de sel, pH 5 et 25 °C. Le point isoélectrique est le point où la valeur du potentiel zêta est de 0 mV. Ce point indique lorsque les fines sont neutres et la charge équivaut à 0 mV. Dans l'industrie, les fines se retrouvent à approximativement ce potentiel zêta et correspondent à 48,53 ppm de PGA adsorbé sur les fines. L'équation qui relie le potentiel zêta et le PGA adsorbé sur les fines est donnée par l'équation 4.5 :

$$PZ(mV) = -0,388 * C_{ads} (mg/L) + 18,83$$

Équation 4.5

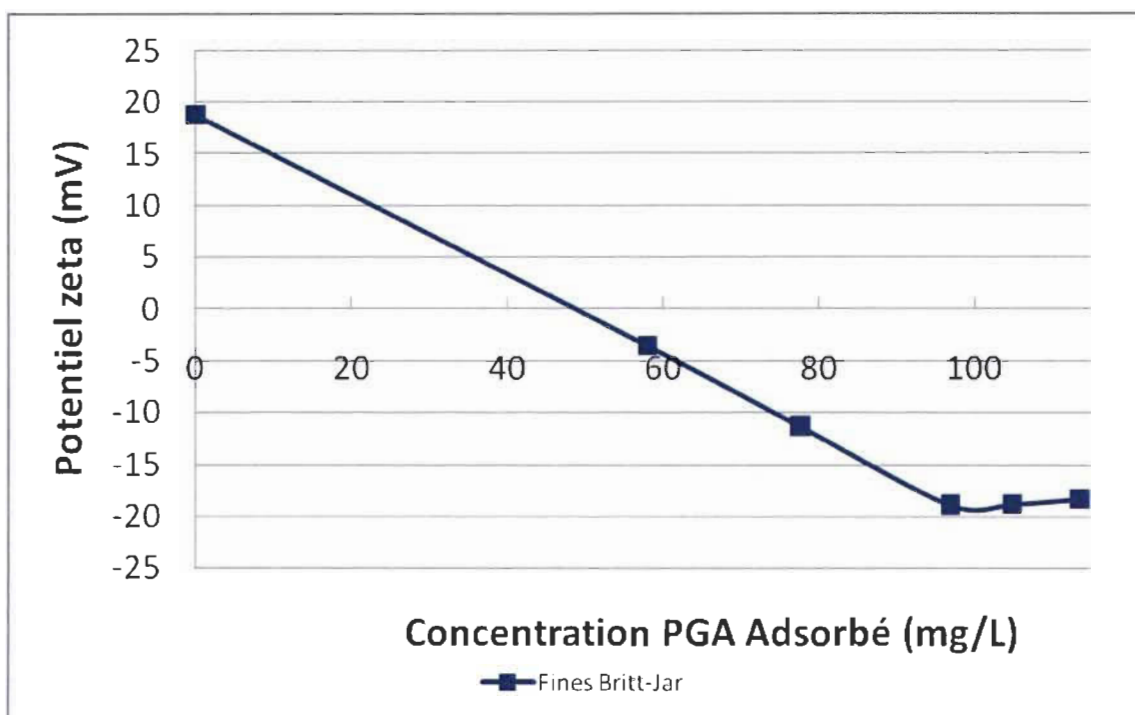


Figure 4.8 Potentiel zêta en fonction de l'adsorption de PGA sur les fines

4.3.2 Isothermes d'adsorption du PGA sur les fines

La Figure 4.9 montre l'isotherme d'adsorption du PGA sur les fines. Ces résultats indiquent une forme de type L selon la classification de Giles et al [77]. Cette forme d'isotherme est du type de Langmuir et indique qu'il n'y a pas de forte compétition entre le solvant et le PGA pour occuper les sites d'adsorption.

L'interprétation de cette courbe doit s'effectuer avec les modèles pour l'adsorption. À savoir parmi les plus courants soit Langmuir, Freundlich, Redlich Peterson et Tòth. Il faut linéariser les équations pour obtenir des droites dont la régression linéaire donnera une évaluation de la concordance avec un modèle donné. La régression linéaire la plus près de 1 sera le modèle choisi qui décrira le mécanisme d'adsorption.

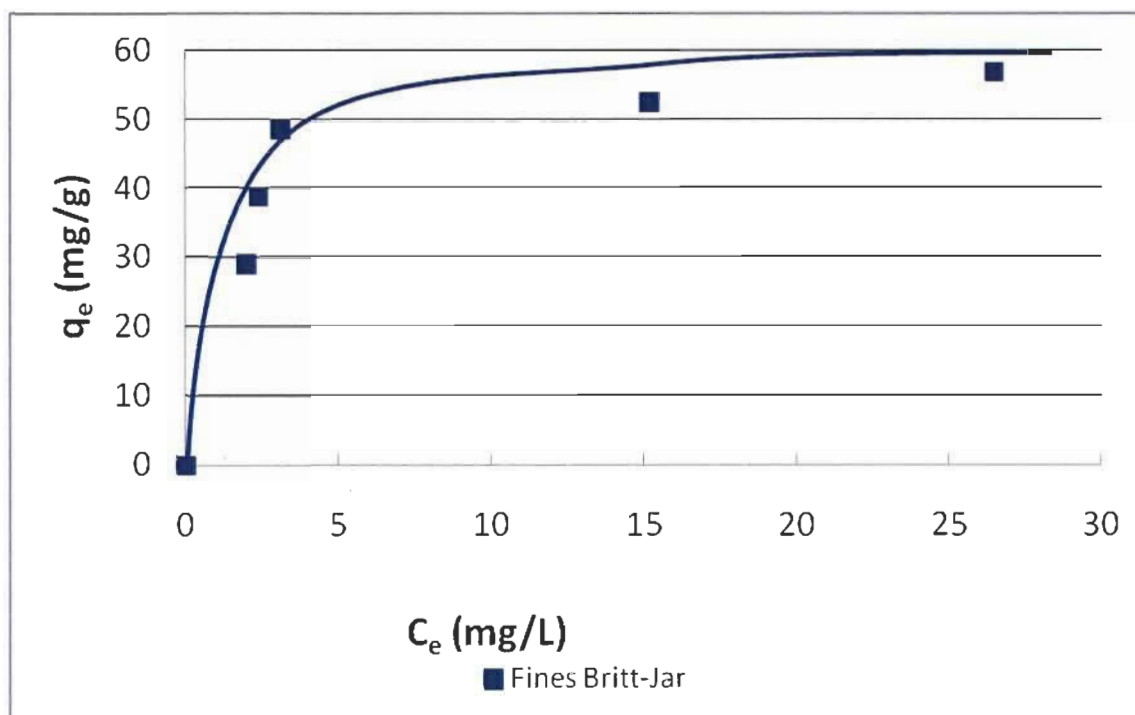


Figure 4.9 Isotherme d'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines

Le modèle de **Langmuir** est donné par l'équation 2.1:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

La linéarisation se fait de la manière suivante :

$$1 + bC_e = \frac{q_m b C_e}{q_e} \quad \text{Équation 4.6}$$

$$\frac{1 + bC_e}{bq_m} = \frac{C_e}{q_e} \quad \text{Équation 4.7}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Équation 4.8}$$

La courbe à tracer est donc, C_e/q_e en fonction de C_e (voir figure 4.10). La pente de la droite est $1/q_m$ (0,0172 g/mg) représente la capacité d'adsorption maximale [q_m] qui correspond à 58,139 mg/g. L'ordonnée à l'origine s'avère être 0,0173 L/mg. La constante de Langmuir b possède donc une valeur de 0,994 L/mg. L'équation de Langmuir pour de l'acide polygalacturonique adsorbé sur des fines est donc :

$$0,0172q_e = \frac{0,994C_e}{1 + 0,994C_e} \quad \text{Équation 4.9}$$

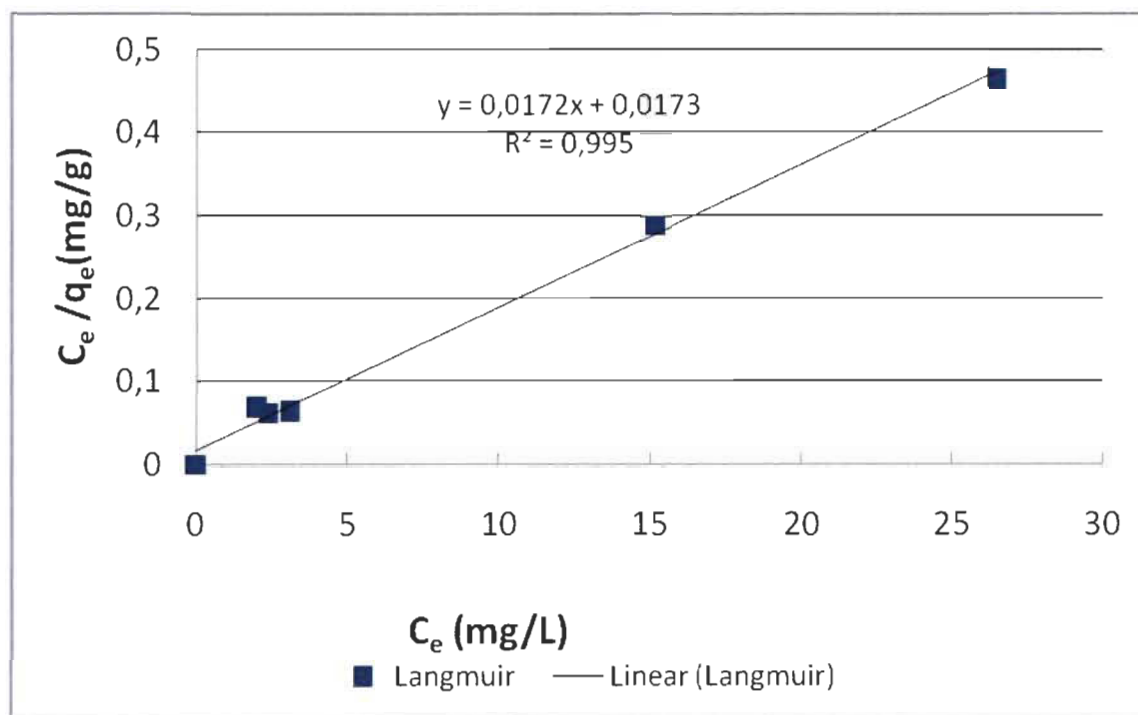


Figure 4.10 Isotherme de Langmuir linéarisé pour l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines

Ce modèle (Langmuir) permet de prédire le nombre de molécules d'adsorbat pour couvrir le solide avec une simple couche moléculaire. Également importante est la section de chaque molécule ou l'aire efficace couverte par chaque molécule adsorbée sur la surface. L'aire de surface est le produit du nombre de molécules dans une monocouche complète et la section efficace d'une molécule d'adsorbat. La surface présente une homogénéité. Il y a des interactions latérales entre les molécules adsorbées

[28]. Les molécules de PGA adsorbées sont chargées négativement et exercent une répulsion les unes sur les autres. La distance entre deux molécules adsorbées est très petite. Les molécules sont donc en équilibre, car elles sont entourées par quatre autres molécules de PGA. La nature favorable de l'adsorption peut être exprimée en fonction du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre, qui est défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{Équation 4.10}$$

Les valeurs de R_L indiquent le type d'isotherme comme étant irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou non favorable ($R_L > 1$)

Les valeurs de R_L sont présentées dans le Tableau 4.5 :

Tableau 4.5 Valeurs du facteur de séparation adimensionnel du paramètre d'équilibre

C_0 (ppm)	R_L
0	1
60	0,015
80	0,122
100	0,100
120	0,008
140	0,007

Les valeurs pour l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines sont inférieures à 1 et plus grandes que 0, ce qui indique une adsorption favorable [58]. L'adsorption devient plus favorable à mesure que la concentration initiale de PGA augmente. La présence plus importante de molécules de PGA favorise l'adsorption sur le polydadmec adsorbé sur les fines.

À la température étudiée, l'énergie libre d'adsorption $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ peut être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT(\ln b + 4,02) \quad \text{Équation 4.11}$$

$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, R, T et b représentent l'énergie libre d'adsorption, la constante des gaz idéaux, la température absolue et la constante de Langmuir, respectivement. L'énergie libre d'adsorption est :

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -9,949 \text{ kJ/mol}$$

L'adsorption est exothermique, car l'enthalpie de la réaction est négative. Dans le cas présent, la solution équilibre sa température en dégageant de la chaleur dans l'environnement. La valeur de l'énergie libre d'adsorption démontre la nature spontanée du procédé en cause. Ceci démontre une adsorption réversible. Lorsque C_0 augmente à 120 et 140 ppm, le facteur de séparation adimensionnel s'approche de 0. Tous les sites sont saturés et il n'y a presque pas de sites vacants. Les molécules se trouvant près d'un site vacant sont plus susceptibles de subir une désorption, car ils sont agités et non compactés dans la couche adsorbée. Dans le cas des concentrations à 120 et 140 ppm, la couche est uniforme et ne comporte que des sites occupés. L'adsorption montre un changement de phase en passant de l'état liquide à l'état solide [78].

Les résultats pour le modèle de Langmuir sont présentés dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 Paramètres de Langmuir et la valeur de l'énergie libre d'adsorption pour le système acide polygalacturonique et fines

q_m (mg/g)	b (L/mg)	$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	R^2	R_L
58,139	0,994	-9,949	0,995	($0 < R_L < 1$)

Le modèle de **Freundlich** est donné par l'équation 2.2 :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

En linéarisant, on obtient :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} * \ln C_e + \ln K_F \quad \text{Équation 4.12}$$

La courbe à tracer est $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$. La courbe est présentée à la Figure 4.11. La pente est $1/n$ et l'ordonnée à l'origine est $\ln K_F$. n est une constante empirique reliée à la valeur de la force de conduite de l'adsorption et K_F est une constante qui indique la capacité d'adsorption des fines ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$).

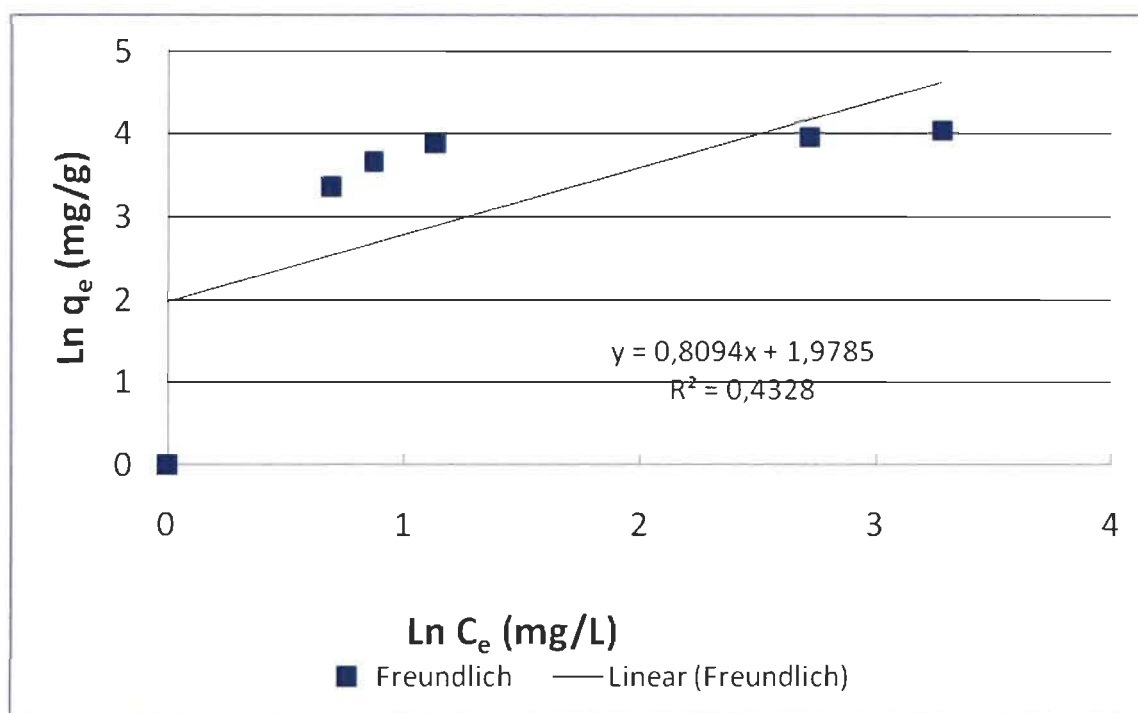


Figure 4.11 Isotherme de Freundlich linéarisé pour l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines

Pour ce modèle, il n'y a pas de relation avec les valeurs expérimentales étant donné que la corrélation est 0,433. Nous ne pouvons en tirer de valeurs. Le modèle de Freundlich n'est donc pas utilisable et dévie de la linéarité. Les coefficients de corrélation montrent

que le modèle de Langmuir s'accorde mieux avec les résultats que le modèle de Freundlich.

Le modèle de **Redlich-Peterson** est donné par l'équation 2.3 :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e^\alpha}$$

Redlich et Peterson ont proposé une équation empirique qui incorpore trois paramètres qui peuvent être utilisés pour représenter l'équilibre d'adsorption à travers une large plage. Cette équation peut être appliquée dans des systèmes homogènes et hétérogènes due à sa polyvalence. b est la constante de l'isotherme (L/mg) et α est un exposant qui varie entre 0 et 1. Cette isotherme combine des éléments des équations de Langmuir et de Freundlich et le mécanisme d'adsorption est un hybride. Ce dernier ne suit pas une adsorption monocouche idéale.

La linéarisation de l'équation est :

$$\ln\left(\frac{q_m C_e}{q_e} - 1\right) = \ln b + \alpha * \ln C_e \quad \text{Équation 4.13}$$

La courbe à tracer est $\ln\left(\frac{q_m C_e}{q_e} - 1\right)$ en fonction de $\ln C_e$. Celle-ci est représentée dans la

Figure 4.12. La pente est α et l'ordonnée à l'origine s'avère être $\ln b$. L'exposant peut être vu comme un facteur d'hétérogénéité qui varie normalement entre 0 et 1. Avec une valeur décroissante de l'exposant, la distribution des coefficients d'affinité locale devient plus grande. La puissance fractionnelle de l'isotherme de Redlich-Peterson est basée sur les interactions des sites d'adsorption. La pente α équivaut à 0,961 et la valeur de b équivaut à 1,098. Cette valeur de l'exposant montre une faible affinité du PGA pour les fines selon ce modèle.

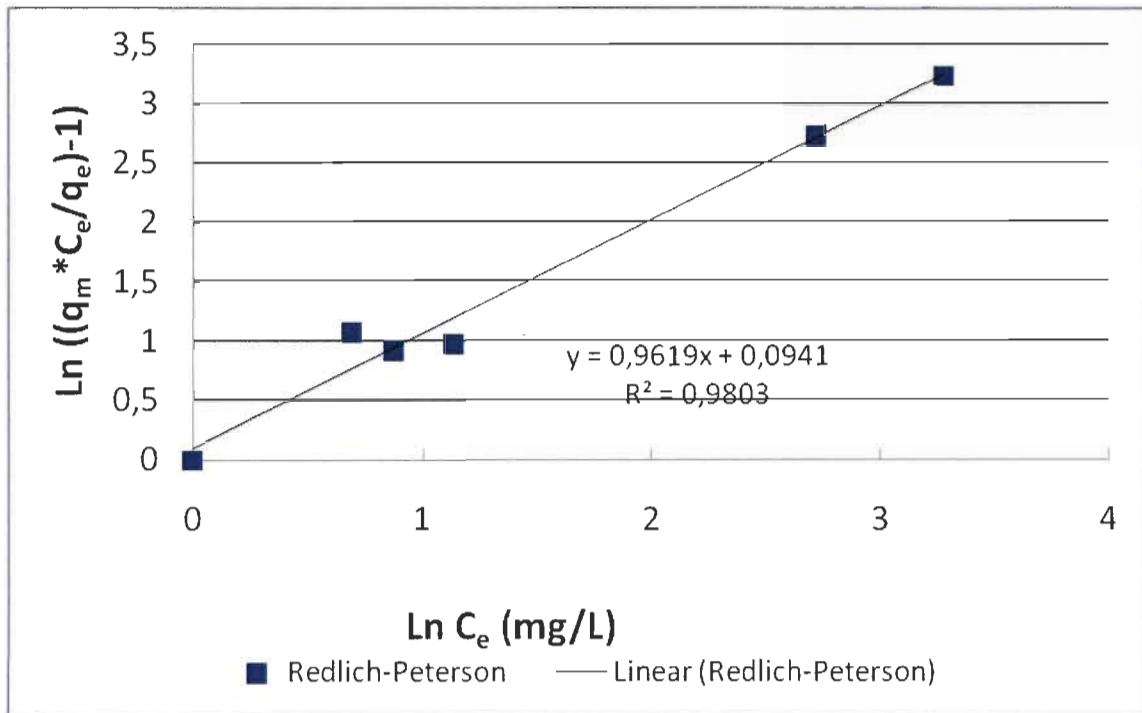


Figure 4.12 Isotherme de Redlich-Peterson linéarisé pour l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines

Le modèle de **Tòth** est représenté par l'équation 2.4 :

$$q_e = \frac{q_m C_e}{(b + C_e^\alpha)^{1/\alpha}}$$

Par linéarisation, on obtient :

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_m}\right) = \ln C_e + \frac{1}{\alpha} \ln(b + C_e^\alpha) \quad \text{Équation 4.14}$$

La courbe à tracer est $\ln(q_e/q_m)$ en fonction de $\ln C_e$. La Figure 4.13 montre cette courbe. La pente correspond à $1/\alpha$ et l'ordonnée à l'origine est $(1/\alpha)\ln b$. Pour ce modèle, il n'y a pas de relation avec les valeurs expérimentales étant donné que la corrélation est 0,163. Nous ne pouvons en tirer de valeurs. Le modèle de Tòth n'est donc pas utilisable et dévie de la linéarité.

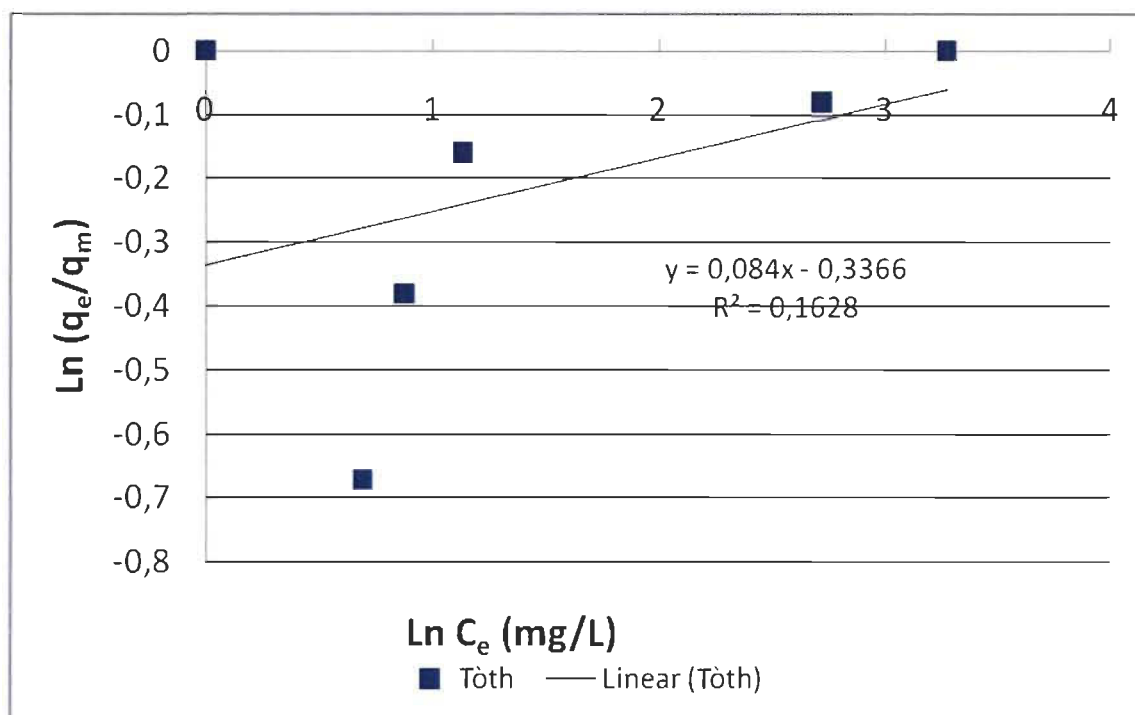


Figure 4.13 Isotherme de Tòth linéarisé pour l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines

Les résultats pour les différents modèles d'adsorption sont présentés dans le Tableau 4.7. L'adsorption du PGA sur les fines enduites de polyadmac suit le modèle de Langmuir, car il a la régression linéaire la plus élevée. Tous les sites d'adsorption sont équivalents et l'habilité du PGA de s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins. Il semble qu'une adsorption spécifique des ions de PGA sur les sites chargés des fines se produit malgré l'hétérogénéité qui est présente sur les fines. Le différent caractère des groupements cationiques et la rugosité de surface ont une influence. Il y a une compatibilité entre les molécules impliquées et une inclusion dans les pores. L'inclusion dans les pores se produit après que tous les sites de la surface hétérogène sont occupés. L'adsorption est de type monocouche et elle est de plus réversible. Il se produit donc après l'adsorption de l'acide polygalacturonique sur les fines une désorption effective dans le temps. Ce sujet sera abordé dans la section suivante.

Tableau 4.7 Comparaison des modèles d'adsorption

Constantes Langmuir			
q_m	$\frac{1}{bq_m}$	b	R^2
58,139	0,0173	0,994	0,995
Constantes Redlich-Peterson			
α	Ln b	R^2	R^2
0,961	0,094	0,4328	0,98

4.4 La désorption

L'étude de la désorption permet d'observer le détachement des espèces chimiques des fines, c'est-à-dire le polydadmec seul ou de l'acide polygalacturonique adsorbé sur le polydadmec. Ce détachement vient influencer la cinétique d'adsorption. Si l'écart entre les résultats du potentiel zêta s'avère être inférieur à la valeur la plus élevée de 5 mV, il y a présence de désorption.

La Figure 4.14 présente la désorption du polydadmec seul sur les fines. L'écart maximal de cette courbe s'avère être de 2,2 mV. La désorption du polydadmec n'est pas significative. La concentration à l'équilibre est atteinte à 80 minutes. La courbe tend à se stabiliser à 80 minutes. Le peu de désorption qui se présente dans cette courbe est en équilibre à 80 minutes.

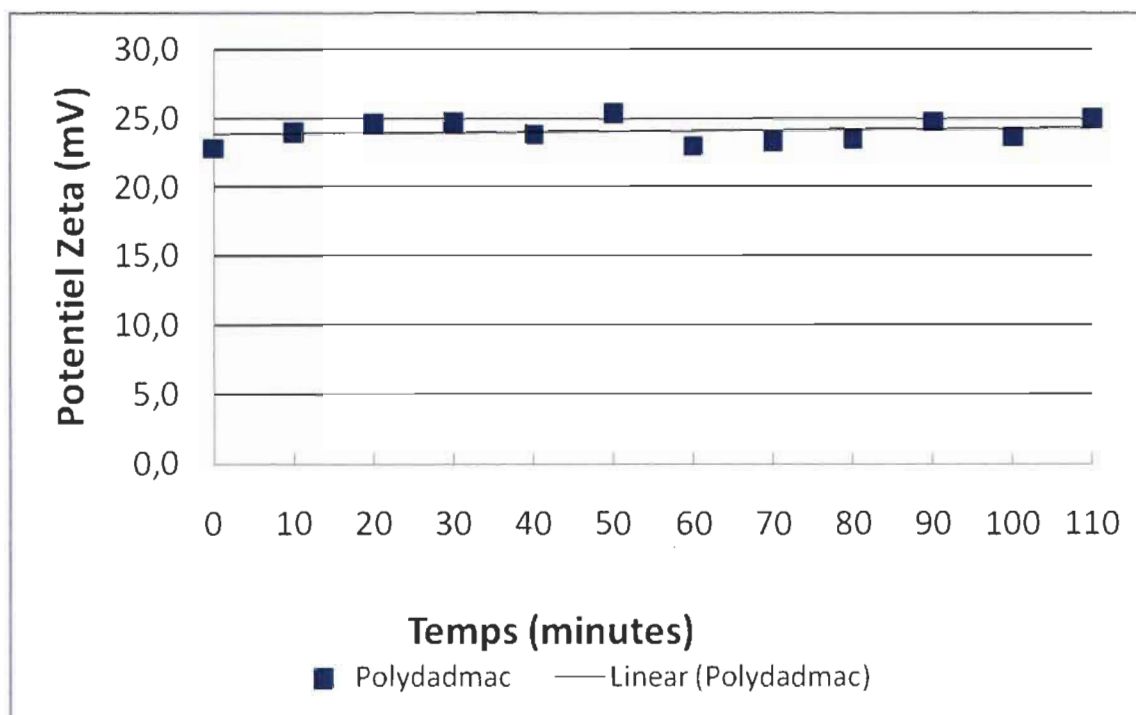


Figure 4.14 Désorption du polydadmac

La Figure 4.15 présente la désorption du PGA. Une désorption significative de l'acide polygalacturonique se produit. L'acide polygalacturonique (sel) se détache du polydadmac avec un écart maximal de 6,2 mV. Le potentiel zêta augmente graduellement à mesure que le temps passe. Certaines molécules de PGA quittent les fines en raison de l'agitation. L'équation qui relie le potentiel zêta et la quantité de PGA adsorbée est donnée par l'équation 4.5 :

$$PZ(mV) = -0,388 * C_{ads} (mg/L) + 18,83$$

L'écart de 6.2 mV annonce que la concentration qui a désorbé du polydadmac est de

56 ppm – 32,55 ppm = 23,45 ppm. Cet écart est significatif.

L'équilibre entre les réactions d'adsorption et de désorption se réalise également à 80 minutes où il y a présence d'un plateau.

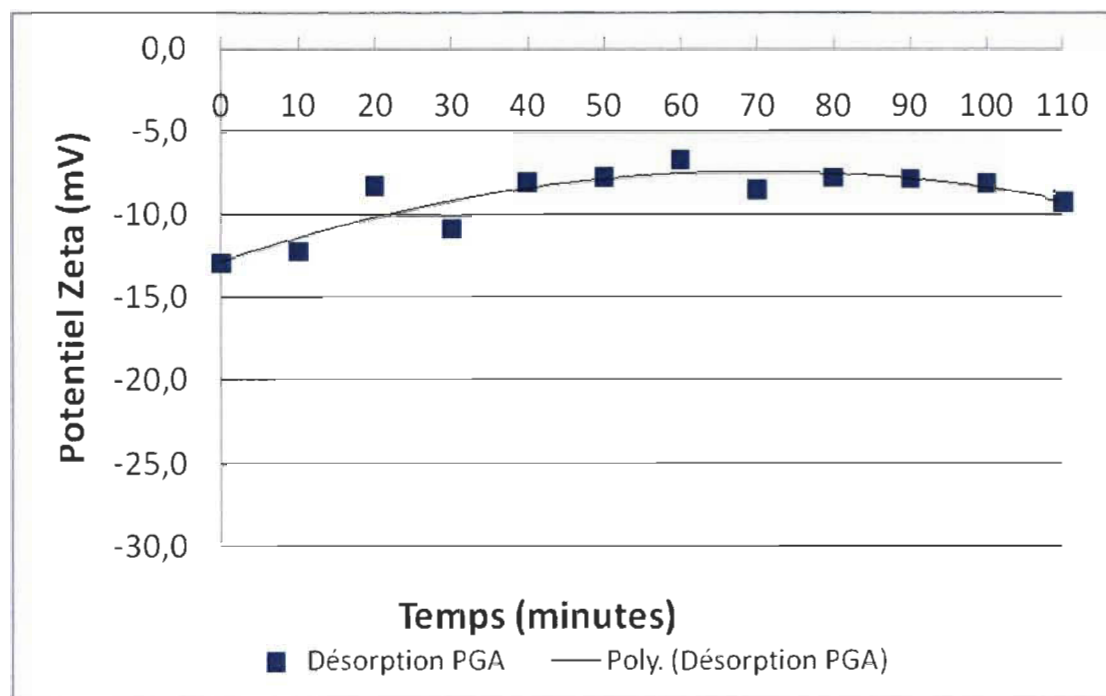


Figure 4.15 Désorption du PGA

4.5 Cinétique d'adsorption

Les résultats de la cinétique seront présentés dans les tableaux suivants.

Le Tableau 4.8 montre les résultats de la demande cationique et la concentration de PGA en solution aux temps étudiés.

Les résultats présentés dans le Tableau 4.9 montrent la quantité de PGA adsorbé sur les fines dans les unités de base et converties. La cinétique d'adsorption présente une forte adsorption jusqu'à 40 secondes. À ce point, la saturation s'effectue. Ensuite, la désorption prend place jusqu'à l'atteinte de l'équilibre à 80 minutes. La cinétique d'adsorption sera donc analysée par des modèles classiques et ensuite par un modèle basé sur le calcul des réacteurs.

Tableau 4.8 Résultats demande cationique cinétique d'adsorption du PGA sur les fines

Temps (min)	DC PGA (mL)	Moyenne DC (mL)	C _e ou C _a (eq/L)	C _{a0} (eq/L)
0	5,052	5,052	5,052E-04	5,052E-04
0,1666	0,432	0,432	4,32 E-05	5,052E-04
0,333	0,292	0,292	2,92 E-05	5,052E-04
0,5	0,212	0,212	2,12 E-05	5,052E-04
0,666	0,162	0,162	1,62 E-05	5,052E-04
10	0,162	0,158	1,583E-05	5,052E-04
20	0,083	0,083	8,3E-05	5,052E-04
30	0,165	0,165	1,65E-05	5,052E-04
40	0,226	0,226	2,26E-05	5,052E-04
50	0,194	0,194	1,94E-05	5,052E-04
60	0,109	0,109	1,09E-05	5,052E-04
70	0,016	0,016	1,6E-06	5,052E-04
80	0,151	0,151	1,51E-05	5,052E-04
90	0,16	0,16	1,6E-05	5,052E-04
100	0,185	0,185	1,85E-05	5,052E-04

Tableau 4.9 Résultats conversion de données cinétique d'adsorption du PGA sur les fines

Temps (min)	C _{a0} -C _a (eq/L)	q _e (eq/g)	C _e (mg/L)	C _{a0} -C _a (mg/L)	q _e (mg/g)
0	0	0	100	0	0
0,166	4,62E-04	2,31E-04	8,774	91,225	45,612
0,333	4,76E-04	2,38E-04	5,931	94,068	47,034
0,5	4,84E-04	2,42E-04	4,306	95,693	47,846
0,666	4,89E-04	2,445E-04	3,290	96,709	48,354
10	4,893E-04	2,446E-04	3,216	96,783	48,391
20	4,969E-04	2,484E-04	1,685	98,314	49,157
30	4,887E-04	2,443E-04	3,351	96,648	48,324
40	4,826E-04	2,413E-04	4,590	95,409	47,704
50	4,858E-04	2,429E-04	3,940	96,059	48,029
60	4,943E-04	2,471E-04	2,213	97,786	48,893
70	5,036E-04	2,518E-04	0,324	99,675	49,837
80	4,901E-04	2,450E-04	3,067	96,932	48,466
90	4,892E-04	2,446E-04	3,249	96,750	48,375
100	4,867E-04	2,433E-04	3,757	96,242	48,121

4.5.1 Les modèles cinétiques

L'adsorption d'un soluté sur une surface solide et sa cinétique sont des phénomènes complexes. Le taux d'adsorption dépend de plusieurs facteurs dont les caractéristiques de la surface adsorbante (surface unie, poreuse, hétérogénéité des sites réactifs, etc.), et des conditions expérimentales dans lesquelles l'adsorption a lieu. Afin d'évaluer la cinétique d'adsorption du PGA sur les fines, divers modèles théoriques de cinétique d'adsorption ont été évalués. Les quatre modèles cinétiques (pseudo de premier ordre, pseudo de deuxième ordre, Weber et Morris, Bangham) ont été appliqués pour déterminer celui qui correspond le plus à notre système. L'analyse des résultats de l'application de ces différents modèles nous permettra d'identifier l'étape principale qui gouverne le mécanisme d'adsorption global du PGA sur les fines.

4.5.1.1 Le pseudo premier ordre

Le premier modèle étudié est le modèle pseudo premier ordre. Les données cinétiques seront calculées et l'applicabilité du modèle sera déterminée pour ce cas. Le Tableau 4.10 montre les données, résultats et paramètres du modèle cinétique pseudo premier ordre. La Figure 4.16 permet d'obtenir les paramètres du modèle et la régression linéaire.

Tableau 4.10 Modèle cinétique pseudo premier ordre

Temps (min)	q_e (mg/g)	Log ($Q_{eq} - Q_t$)	Q_{eq} calculé	K_1 (min ⁻¹)
0	0	1,684	26,607	8,642
0,166	45,612	0,438		
0,333	47,034	0,120		
0,5	47,846	-0,294		
0,666	48,354			

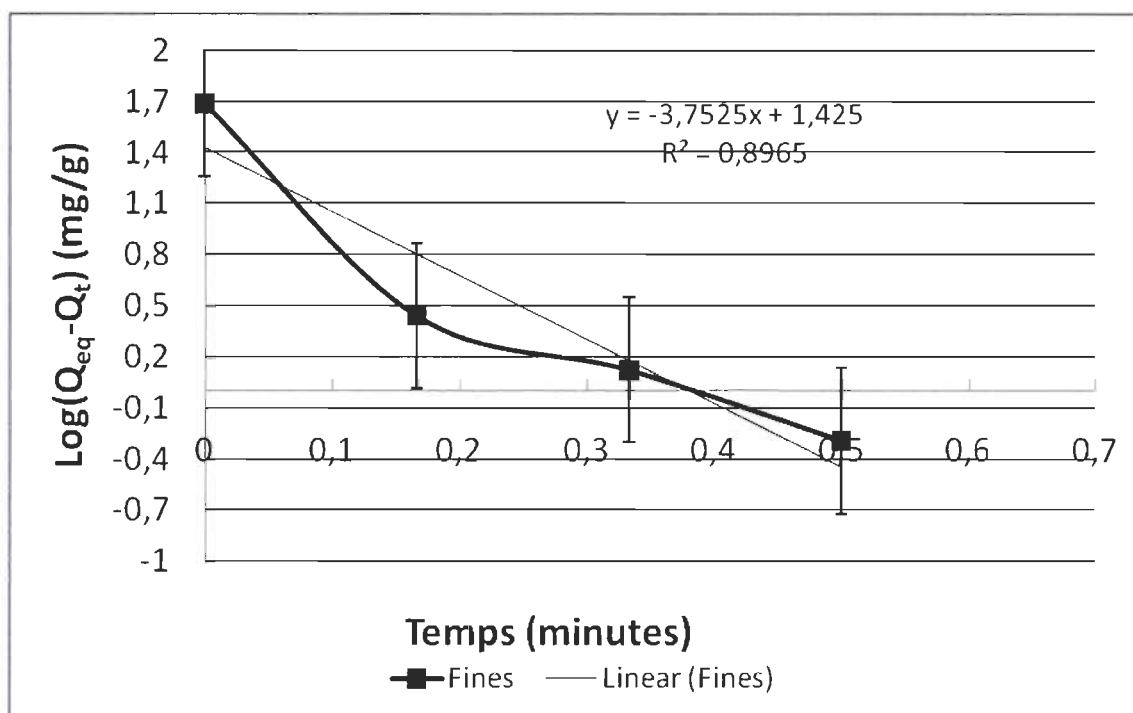


Figure 4.16 Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption du PGA sur les fines

Le coefficient de régression n'est pas très près de 1, ce qui démontre une applicabilité non satisfaisante de ce modèle. La courbe ne passe pas par l'origine possiblement parce que la phase initiale rapide de l'adsorption est plus complexe ce qui ne peut être approximé par une expression de pseudo premier ordre [58].

4.5.1.2 Le pseudo deuxième ordre

Les données sont maintenant adaptées selon le modèle pseudo deuxième ordre. Ce modèle comme son nom l'indique comporte deux étapes dans le processus d'adsorption. Le Tableau 4.11 montre les données, résultats et paramètres du modèle cinétique pseudo deuxième ordre. La Figure 4.17 permet d'obtenir les paramètres du modèle et la régression linéaire. Le coefficient de corrélation de ce modèle est 0,999, ce qui permet une bonne estimation de la quantité de PGA adsorbée à l'équilibre et de la constante d'équilibre. Le Q_{eq} calculé est près de la valeur expérimentale (48, 543 mg/g comparé à 48, 354 mg/g). La constante d'équilibre est équivalente à 4,243 (g/(mg*min)). Le

modèle pseudo deuxième ordre est applicable pour décrire la cinétique d'adsorption du PGA sur les fines [58]. Par conséquent, plus d'une étape peut être impliquée dans le processus d'adsorption [78].

Tableau 4.11 Modèle cinétique pseudo deuxième ordre

Temps (min)	q_e (mg/g)	t/Q_t	Q_{eq} calculé	K_2 (g/(mg*min))
0	0	0	48,543	4,243
0,166	45,612	3,652E-03		
0,333	47,034	7,079E-03		
0,5	47,846	1,044E-02		
0,666	48,354	1,377E-02		

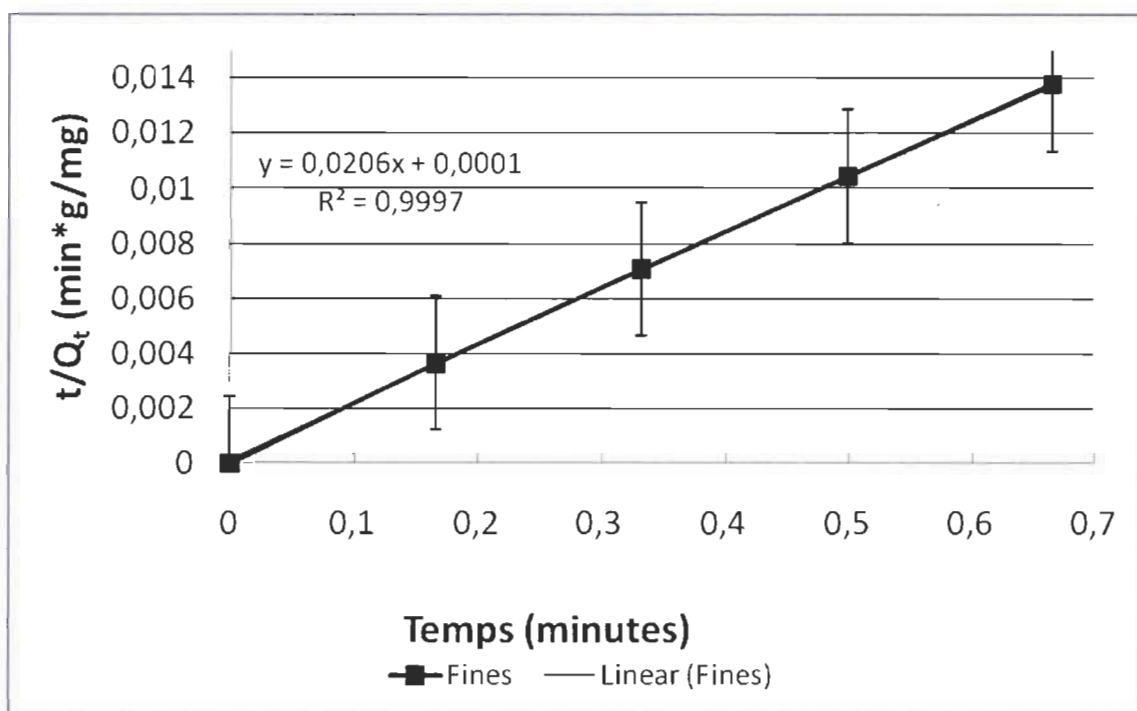


Figure 4.17 Modèle cinétique pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du PGA sur les fines

Le Tableau 4.12 met en comparaison les modèles pseudo premier et deuxième ordre. Les paramètres et les coefficients de régression sont présentés dans ce tableau.

Tableau 4.12 Comparaison modèles cinétiques pseudo premier et deuxième ordre

	C₀ (mg/L)	K	Q_{eq}	Q_{eq} calculé	R²
Pseudo premier ordre	100	8,64	48,355	26,607	0,896
Pseudo deuxième ordre	100	4,2436	48,355	48,544	0,999

La valeur de R^2 pour le modèle d'adsorption de deuxième ordre est très élevée. La capacité d'adsorption calculée est près de celle déterminée expérimentalement. La valeur de R^2 pour le modèle d'adsorption de premier ordre est plus faible. La capacité d'adsorption calculée diffère des valeurs expérimentales. Le modèle d'adsorption pseudo deuxième ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du PGA sur les fines. L'adsorption rapide est attribuable à l'adsorption de surface. Quand les sites d'adsorption de la surface ont atteint la saturation, le PGA commence à entrer dans les pores des fines et s'adsorbe sur les parois internes des fines. La lente diffusion du PGA dans les pores est confirmée par la faible valeur de K [60].

Le modèle pseudo deuxième ordre s'appliquera pour les supports. Ceux-ci présentent du polyadmac polymérisé en surface et des pores tels que les fines. Le polyadmac polymérisé est constitué de masse moléculaire élevée (macromolécules) qui résultent de la polymérisation (réaction qui enchaîne des molécules de faible masse moléculaire) de monomères. Le polymère se retrouve donc sous forme solide par la chimisorption. La polymérisation sera électrochimique tel que démontré dans l'annexe A. Ce modèle prend en compte l'adsorption de surface et celle dans les pores. Le Q calculé sera de l'ordre de 4 et la valeur de K sera beaucoup plus élevée pour les supports (environ 25 fois plus grande). L'ordonnée à l'origine sera de l'ordre de 1000 fois plus petite. L'adsorption très rapide est liée au comblement des sites en surface, par la suite le PGA entre dans les pores des supports. Le modèle montre bien les phénomènes en jeu dans le processus d'adsorption.

4.5.1.3 Le modèle de Weber et Morris

La courbe cinétique est démontrée à la figure 4.18. Cette figure montre la quantité adsorbée (mg/g) en fonction de la racine carrée du temps. L'adsorption initiale est très rapide. Cette étape montre une relation linéaire qui implique la présence de la diffusion particulaire dans le processus d'adsorption. La courbe montre une portion initiale courbée suivie par une portion linéaire. La portion courbée initiale est attribuée au transfert de masse du film liquide et la portion linéaire à la diffusion intraparticulaire. À partir de 40 secondes ($0,816 \text{ minutes}^{1/2}$), la courbe révèle une caractéristique linéaire qui indique que la diffusion intraparticulaire contrôle le processus d'adsorption [58]. La saturation s'effectue à 48,35 mg/g et l'équilibre est atteint à 48,466 mg/L.

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou aussi appelé le modèle de Weber et Morris sera maintenant utilisé pour adapter les données. Le Tableau 4.13 montre les données, résultats et paramètres du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire. La Figure 4.19 permet d'obtenir les paramètres du modèle et la régression linéaire.

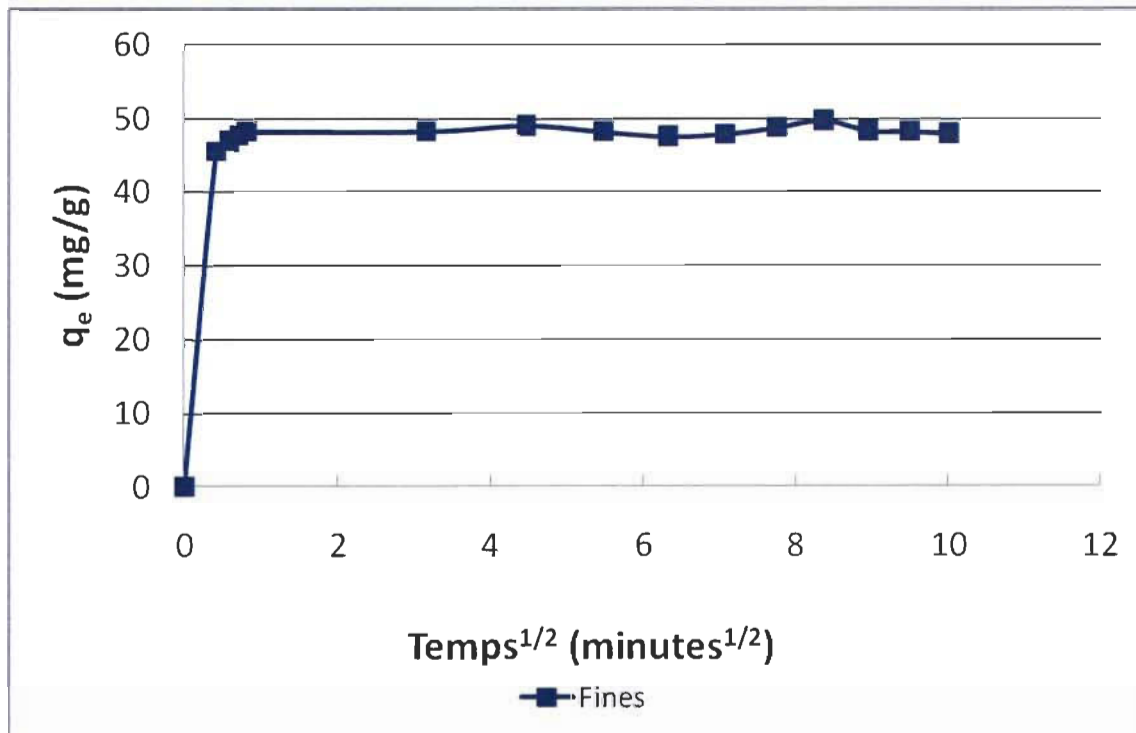


Figure 4.18 Adsorption du PGA en fonction de la racine carrée du temps

Tableau 4.13 Modèle cinétique de Weber et Morris

Temps (min)	Q_e (mg/g)	$t^{0,5}$	K_i (mg/(g*min ^{0,5}))	Adhérence de surface
0	0	0	5,546	43,862
0,166	45,612	0,408		
0,333	47,034	0,577		
0,5	47,846	0,707		
0,666	48,354	0,816		

Les données de la cinétique d'adsorption ont été traitées pour déterminer si la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante [78]. Le modèle de Weber et Morris révèle une portion initiale courbée (indiquant un effet de couche limite, c'est-à-dire d'adhérence de surface) suivie par une portion linéaire (indiquant la diffusion intraparticulaire ou diffusion dans les pores). La pente de la portion linéaire donne la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire K_i qui équivaut à 5,546 (mg/(g*min^{0,5})). L'ordonnée à l'origine donne l'adhérence de surface (épaisseur de la couche limite) qui correspond à 43,862 [79]. L'adhérence de surface est complétée lorsque commence la diffusion dans les pores au temps 0,333 minutes (0,577 minutes^{1/2}). Nous n'avons pas de données entre 0 et 10 secondes (0,1666 minutes), l'échelle est donc plus étendue, car les unités de l'axe des x sont en temps^{1/2}. Le modèle Weber et Morris doit avoir des unités en abscisse de $t^{1/2}$, car son équation caractéristique est de $Q_t = K_i \times t^{0,5}$.

Le coefficient de régression équivaut à 0,993, ce qui est légèrement inférieur au modèle pseudo deuxième ordre (0,999). Plus l'ordonnée à l'origine est élevée, plus grande est la contribution à l'adhérence de surface dans l'étape limitante. L'ordonnée à l'origine dans le cas de l'acide polygalacturonique adsorbé sur les fines est élevée. Ceci implique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante, mais plutôt l'adsorption de surface joue un rôle prédominant dans l'adsorption du PGA sur les fines [60].

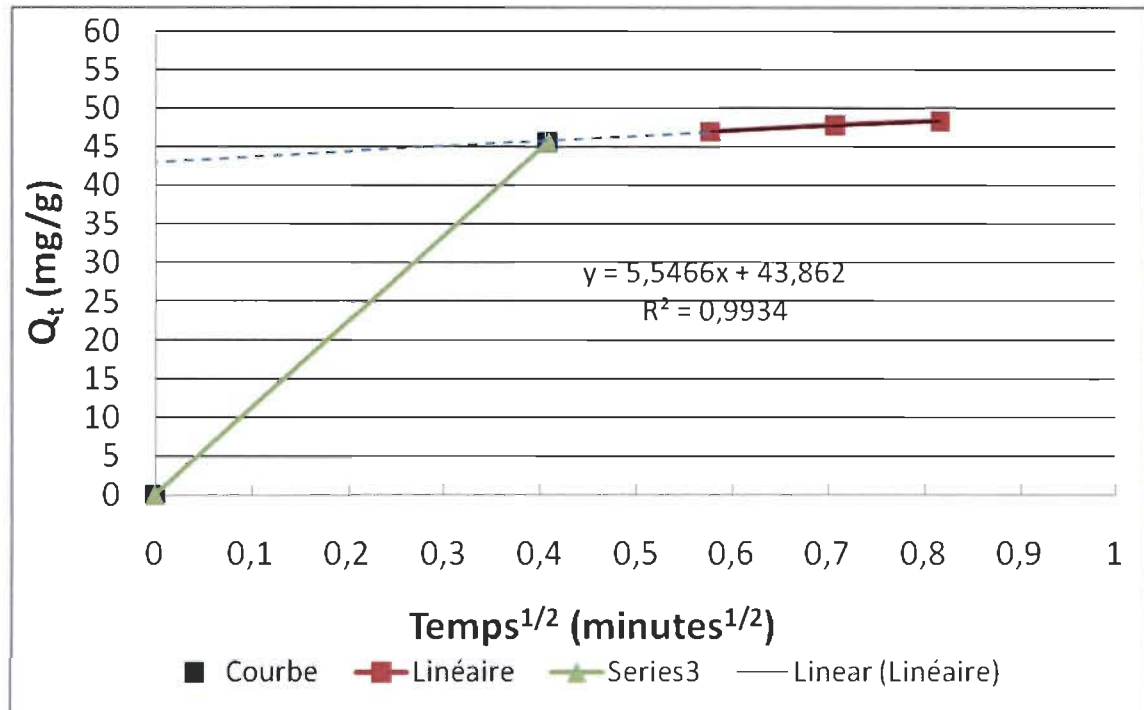


Figure 4.19 Modèle cinétique diffusion intraparticulaire (Weber et Morris) pour l'adsorption du PGA sur les fines

4.5.1.4 Le modèle de Bangham

Finalement, l'applicabilité du modèle cinétique de Bangham sera évaluée. Le Tableau 4.14 montre les données, résultats et paramètres du modèle cinétique de Bangham. La Figure 4.20 permet d'obtenir les paramètres du modèle et la régression linéaire.

Tableau 4.14 Modèle cinétique de Bangham

C_0 (mg/L)	V (mL)	m (g/L)	q_e (mg/g)	Temps (min)	Log (t)	Log ($C_0/(C_0 - (Q_t m))$)	Log Log ($C_0/(C_0 - (Q_t m))$)
100	50	2	0	0		0	
			45,612	0,166	-0,778	1,056	0,023
			47,034	0,333	-0,477	1,226	0,088
			47,846	0,5	-0,301	1,365	0,135
			48,354	0,666	-0,176	1,482	0,171

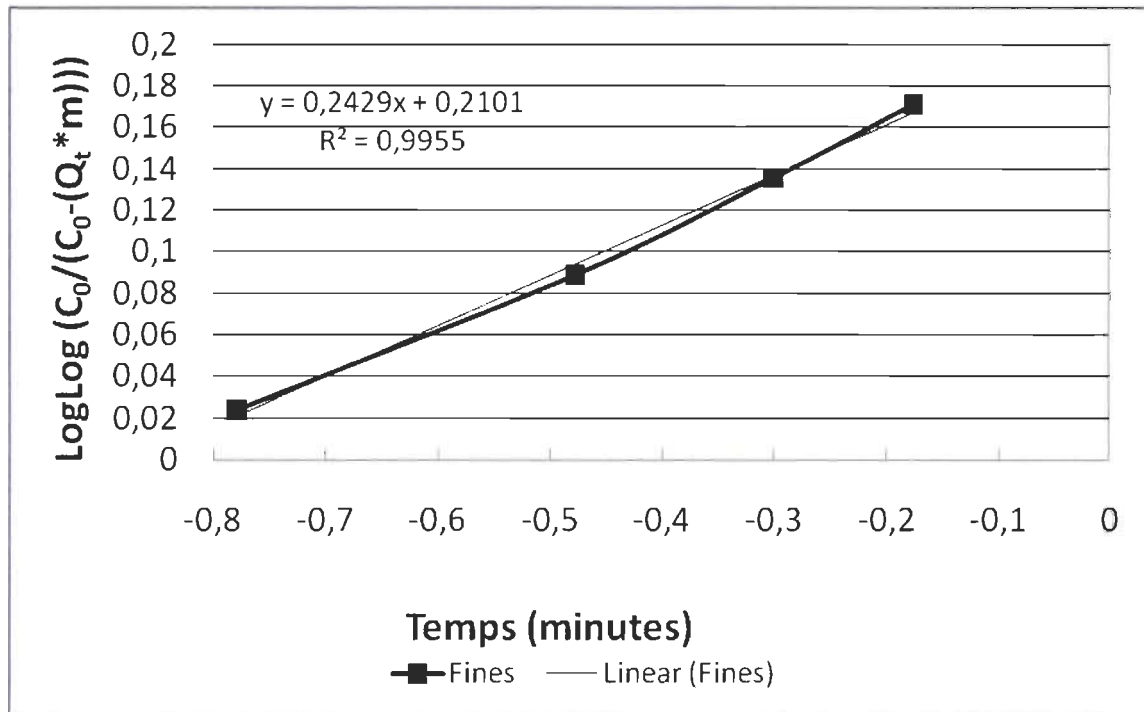


Figure 4.20 Modèle cinétique de Bangham pour l'adsorption du PGA sur les fines

La courbe est parfaitement linéaire ce qui indique que la cinétique est confirmée par l'équation de Bangham et donc la diffusion du PGA dans les pores des fines n'est pas la seule étape limitante de la cinétique [80]. Si les données expérimentales sont confirmées par ce modèle, mais que la courbe n'est pas parfaitement linéaire, alors l'adsorption est contrôlée par la diffusion dans les pores. La régression linéaire donne 0,995. Cette régression donne une bonne application des données expérimentales au modèle de Bangham.

Autant la surface et la diffusion dans les pores sont importantes à différents moments dans le procédé d'adsorption. Tant la surface et la diffusion dans les pores sont importants jusqu'à différents degrés dans le processus d'adsorption [60].

4.5.2 Le modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs

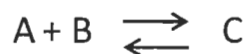
Ce modèle a été développé pour répondre aux objectifs de ce projet. En particulier, pour que les différents objectifs soient liés dans les calculs. Ce modèle permet d'obtenir une

valorisation de la vitesse d'adsorption et de désorption. Le modèle peut également être appliqué pour la cinétique des supports modifiés. La constante de vitesse obtenue sert à réaliser le design du réacteur à lit fluidisé circulant.

Hypothèses :

- Opération isotherme
- Réacteur en cuvette parfaitement agité
- Pas de réactions secondaires
- Le réactif limitant est le PGA
- Le polydadmec n'entre pas en même temps que le PGA
- Néglige le temps de remplissage et de vidange

L'adsorption et la désorption de l'acide polygalacturonique s'effectue à la surface des fines enduites de polydadmec, la réaction réversible est la suivante :



Où A est l'acide polygalacturonique en solution, B est le polydadmec sur les fines et C le PGA adsorbé sur les fines enduite de polydadmec. A se présente comme le réactif qui disparaît de la solution à mesure que la réaction se déroule. Il est donc le réactif limitant qui est choisi comme base de calcul. La réaction est réversible, car elle comprend de la désorption.

Une réaction chimique prend place quand un nombre détectable de molécules d'une ou plusieurs espèces ont perdu leur identité et ont une nouvelle forme par un changement dans la sorte ou le nombre d'atomes dans le composé et/ou par un changement de structure ou de configuration de ces atomes. Quand on considère les espèces individuelles impliquées dans une réaction particulière, nous parlons de la vitesse de

disparition de la masse d'une espèce particulière. Il y a trois façons pour qu'une espèce perde son identité chimique. La première façon est la décomposition dans laquelle une molécule est brisée en de plus petites molécules, atomes, ou fragments d'atomes. La deuxième façon est une combinaison avec une autre molécule ou atome. La troisième façon est l'isomérisation, ceci s'effectue par un changement de configuration. Dans la réaction présente on parle de combinaison. La vitesse à laquelle la réaction se déroule peut être exprimée de diverses manières. Elle peut être exprimée comme la vitesse de disparition des réactifs ou la vitesse de formation des produits. Le réactif limitant déterminant, en lien avec la vitesse de réaction, est le nombre de moles de PGA réagissant (disparaissant) par unité de temps par unité de volume ($\text{mol}/\text{min} \cdot \text{L}$). La dépendance de l'équation de vitesse avec les concentrations des espèces présentes est presque sans exception déterminée par l'observation expérimentale. La dépendance fonctionnelle peut être postulée à partir de la théorie, les expériences sont nécessaires pour confirmer la forme proposée. Une des plus communes formes générales de cette dépendance est le produit de la concentration des espèces réactives individuelles, chacune de celles-ci est élevée à une puissance. Les exposants des concentrations amènent au concept de l'ordre de réaction. L'ordre de réaction réfère aux puissances auxquelles les concentrations sont élevées dans l'équation de vitesse. La réaction montre un coefficient stœchiométrique de 1 pour le PGA et de 1 pour le polydadmac. La réaction est de deuxième ordre avec deux réactifs de premier ordre ($n = 1+1$). C'est ce qui a été obtenu avec les modèles cinétiques. Pour plusieurs réactions, l'équation de vitesse s'écrit comme étant le produit de la constante de vitesse k (min^{-1}) en fonction des concentrations (activités) des différentes espèces impliquées dans la réaction. La vitesse de réaction spécifique, k , comme l'équation de vitesse $-r$ est toujours référée à une espèce en particulier dans les réactions et normalement doit être écrite en respect avec cette espèce. La constante de vitesse k n'est pas réellement une constante, mais est indépendante des concentrations des espèces impliquées dans la réaction. Elle est presque toujours fortement dépendante de la température. Dans les systèmes liquides, elle peut être fonction de la pression totale, et elle peut également dépendre de certains paramètres comme par exemple la force ionique et le choix du solvant. Ces autres variables exhibent normalement beaucoup moins d'effets sur la constante de vitesse k .

que ne le fait la température. L'hypothèse que k dépend seulement de la température est valable pour la plupart des réactions en milieu industriel et en laboratoire. Les expressions entre crochets représentent les concentrations des espèces réactives en mol/L [67]. L'équation de vitesse s'écrit de la façon suivante :

$$r = k [A]^* [B] \quad \text{Équation 4.15}$$

Les concentrations des deux réactifs doivent être suivies simultanément, ce qui est plus difficile à mesurer. Une autre alternative serait de mesurer un des deux et de calculer l'autre comme une différence, ce qui est moins précis. Une solution commune est **l'approximation pseudo premier ordre**. Si l'une ou l'autre de $[A]$ ou $[B]$ demeure constante lorsque la réaction se déroule, alors la réaction peut être considérée pseudo premier ordre, car en fait cela dépend seulement de la concentration d'un réactif. Une façon d'obtenir un pseudo premier ordre est d'utiliser en large excès un des réactifs ($[B] \gg [A]$). Alors que la réaction progresse, seulement une petite quantité du réactif B est consommée et sa concentration est considérée comme étant constante [81]. La quantité de polyadmac présent initialement est de 3,5 mL à une concentration de 0,001 éq/L. Ce qui se résume à $3,5 \times 10^{-6}$ moles. Par contre pour le PGA, dans l'expérience de cinétique, on en utilise $7,14 \times 10^{-2}$ L à 700 ppm ($3,57 \times 10^{-3}$ éq/L) ce qui correspond à $2,54 \times 10^{-4}$ moles. Le PGA disparaît rapidement lors de la réaction, car il se trouve en plus grande quantité. Le réactif limitant est le PGA, le polyadmac se trouve donc à être le réactif en excès.

L'équation générale de bilan molaire permet de faire le bilan molaire sur n'importe quel système, les limites du système doivent être premièrement spécifiées. Le volume entouré par ces limites sera référé comme étant le volume du système. Pour effectuer un bilan molaire sur l'espèce A dans le volume du système, où l'espèce A représente l'espèce chimique qui nous intéresse. La figure 4.21 présente un système réactif.

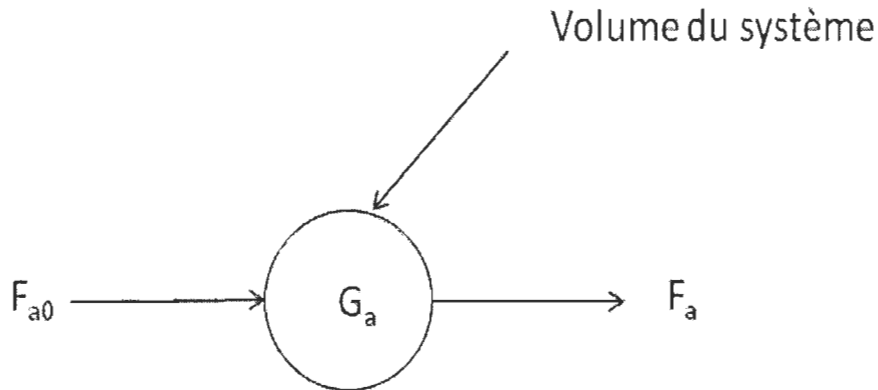


Figure 4.21 **Système réactif**

Un bilan molaire sur l'espèce A à n'importe quel instant dans le temps, t , donne l'équation suivante :

$$F_{a0} + G_a - F_a = \frac{dN_a}{dt} \quad \text{Équation 4.16}$$

F_{a0} représente la vitesse du courant de A dans le système (moles/min), G_a est la vitesse de génération de A par la réaction chimique dans le système (mol/min), F_a est la vitesse du courant de A à l'extérieur du système (moles/min) et dN_a/dt est la vitesse d'accumulation de A dans le système (moles/min).

N_a représente le nombre de moles de l'espèce A dans le système au temps t . Si toutes les variables du système sont spatialement uniformes à travers le volume du système, la vitesse de génération de l'espèce A, G_a , est simplement le produit du volume de la réaction, V (Litres), et la vitesse de formation de l'espèce A, r_a .

$$G_a = r_a V \quad \text{Équation 4.17}$$

Supposons maintenant que la vitesse de formation de l'espèce A pour la réaction varie avec la position dans le volume du système. C'est-à-dire, qu'il a une valeur de r_{a1} au point 1, qui est entouré par un petit volume ΔV_1 , avec lequel la vitesse est uniforme :

similairement la vitesse de réaction a une valeur de r_{a2} au point 2 et un volume associé, ΔV_2 . La vitesse de génération, ΔG_{a1} , en terme de r_{a1} et le sous-volume ΔV_1 est :

$$\Delta G_{a1} = r_{a1} \Delta V_1 \quad \text{Équation 4.18}$$

Une expression similaire peut être écrite pour ΔG_{a2} et les autres sous-volumes. La vitesse de génération avec le volume du système est la somme de toutes les vitesses de génération de chacun des sous-volumes. Si le volume du système total est divisé en M sous-volumes, la vitesse totale de génération est :

$$G_a = \sum_{b=1}^M \Delta G_{ab} = \sum_{b=1}^M \Delta r_{ab} \Delta V_b \quad \text{Équation 4.19}$$

En prenant les limites appropriées ($M \rightarrow \infty$ et $\Delta V \rightarrow 0$) et en utilisant de la définition d'une intégrale, nous pouvons réécrire l'équation sous la forme suivante :

$$G_a = \int_0^V r_a dV \quad \text{Équation 4.20}$$

À partir de cette équation, nous pouvons voir que r_a sera une fonction indirecte de la position, depuis que les propriétés des matériaux réactifs peuvent avoir diverses valeurs à différentes positions dans le réacteur. Nous remplaçons G_a dans l'équation 4.16 :

$$F_{a0} - F_a + G_a = \frac{dN_a}{dt} \quad \text{Équation 4.21}$$

Par cette forme intégrale pour donner une forme de l'équation du bilan molaire général pour l'espèce A qui entre, sort, réagit et/ou s'accumule dans n'importe quel volume de système V.

$$F_{a0} - F_a + \int_0^V r_a dV = \frac{dN_a}{dt} \quad \text{Équation 4.22}$$

Pour cette équation de bilan molaire général nous pouvons développer les équations de design pour les divers types de réacteurs industriels, dans le cas qui nous intéresse le réacteur où la cinétique prend place est un réacteur en cuvette, car ce type de réacteur permet de réaliser l'acquisition de données pour le calcul de la vitesse de réaction. L'essentiel est d'obtenir la constante de vitesse qui sera calculée à partir d'un réacteur en cuvette. Cette constante obtenue pourra ensuite être appliquée pour la réaction dans un réacteur à lit fluidisé circulant, mais en utilisant les équations caractéristiques du type de réacteur en question. À travers ces équations nous pouvons déterminer le temps (en cuvette) ou le volume du réacteur (à courant continu) nécessaire pour convertir une quantité spécifique des réactifs en produits [67].

L'analyse de la **réaction d'adsorption** en premier lieu sera exposée dans ce qui suit :

La réaction d'adsorption se déroule dans un réacteur en cuvette. Un réacteur de ce type n'a pas de courant d'entrée ni de courant sortie de réactifs ou de produits pendant que la réaction se déroule. Le bilan molaire général sur l'espèce A est :

$$\frac{dN_a}{dt} = \int_0^V r_a * dV \quad \text{Équation 4.23}$$

Si le mélange réactif est parfaitement agité et qu'il n'y a pas de variation dans la vitesse de réaction à travers le volume du réacteur, nous pouvons sortir r_a de l'intégrale et écrire le bilan molaire sous la forme de l'équation de design:

$$\frac{dN_a}{dt} = r_a * V \quad \text{Équation 4.24}$$

Pour un réacteur en cuvette, le réacteur est parfaitement agité, alors la concentration de l'espèce réactive est spatialement uniforme. Parce que le volume est constant nous pouvons prendre V à l'intérieur du différentiel et écrire le bilan molaire sur A (PGA) :

$$\frac{1}{V} \frac{dN_a}{dt} = r_a \quad \text{Équation 4.25}$$

La vitesse de la réaction chimique est une quantité intensive et dépend de la température et de la concentration. L'équation de vitesse est essentiellement une équation algébrique impliquant la concentration, pas une équation différentielle. L'équation de la vitesse de réaction d'adsorption est une fonction linéaire de la concentration et fait intervenir la constante de vitesse k_a (min^{-1}) :

$$-r_a = k_a * C_a \quad \text{Équation 4.26}$$

Étant donné que la réaction se déroule en phase liquide, le volume initial est égal au volume final durant toute la réaction. La plupart des cuvettes et des phases liquides et quelques systèmes gazeux sont dans cette catégorie. La réaction commence lorsque le PGA commence à réagir avec le polyadmac adsorbé sur les fines et le volume ne change pas, car il n'y a pas d'ajout ni de sortie de liquide dans le réacteur au-delà de ce point. Pour les réactions en phase liquide prenant place dans une solution, le solvant domine habituellement la situation. Les changements dans la densité du soluté n'affectent pas la densité totale de la solution significativement et représentent alors un cas où la simplification de volume constant s'applique.

$$V = V_0 \quad \text{Équation 4.27}$$

Le paramètre appelé conversion du réactif limitant A (X_a) est le nombre de moles de A qui ont réagi par mole de A alimentée au système. Ce paramètre permet de donner une indication de la progression de la réaction.

$$X_a = \frac{\text{moles de A réagit}}{\text{moles de A alimentées}} \quad \text{Équation 4.28}$$

Parce que nous définissons la conversion en respect avec notre base de calcul (A), nous éliminons l'indice A pour le souci de brièveté et laissons $X \equiv X_a$.

Dans la plupart des réacteurs en cuvette, le plus longtemps qu'un réactif est dans le réacteur, le plus de réactif est converti en produit jusqu'à ce que soit l'équilibre est atteint ou le réactif est épuisé. Conséquemment, dans les systèmes en cuvette la conversion X est une fonction du temps que les réactifs restent dans le réacteur. Si N_{a0} est le nombre de moles de A initialement, alors le nombre de moles de A qui ont réagi après un temps t est $N_{a0}X$.

$$\text{Moles de A consommées} = N_{a0} * X \quad \text{Équation 4.29}$$

Maintenant, le nombre de moles de A qui restent dans le réacteur après un temps t , N_a , peut être exprimé en termes de N_{a0} et X :

$$N_a = N_{a0} - N_{a0}X \quad \text{Équation 4.30}$$

Le nombre de moles de A dans le réacteur après une conversion X est donnée par :

$$N_a = N_{a0} - N_{a0}X = N_{a0}(1 - X) \quad \text{Équation 4.31}$$

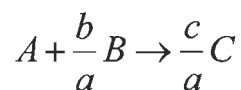
Maintenant, nous avons besoin d'exprimer les concentrations en fonction de la conversion pour mener à bien les calculs. Si l'équation de vitesse dépend de plus d'une espèce, nous devons relier les concentrations des différentes espèces les unes aux autres. Cette relation est plus facilement établie à l'aide de la table stœchiométrique. Cette table représente les relations stœchiométriques entre les molécules réactives pour une réaction seule. C'est que, cela nous informe sur combien de molécules d'une espèce seront formées durant une réaction chimique quand un nombre donné de molécules d'une autre espèce disparaît. Ces relations seront développées pour la réaction générale :



La stœchiométrie est utilisée pour relier les vitesses de réactions :

$$\frac{r_a}{-a} = \frac{r_b}{-b} = \frac{r_c}{c} \quad \text{Équation 4.32}$$

En formulant notre table stœchiométrique, nous prendrons l'espèce A comme base de calcul (réactif limitant) et nous divisons par le coefficient stœchiométrique de A, pour mettre tout sous la base de «par mole de A».



Par la suite, nous développons les relations stœchiométriques pour les espèces réactives qui donnent le changement dans le nombre de moles de chaque espèce (A, B, C).

L'espèce A est notre base de calcul et N_{a0} est le nombre de moles de A initialement présentes dans le réacteur. De celles-ci, $N_{a0}X$ moles de A sont consommées dans le système comme résultat de la réaction chimique, laissant $(N_{a0} - N_{a0}X)$ moles de A dans le système. Le nombre de moles de A restant dans le réacteur après la conversion X est donné par l'équation 4.31 :

$$N_a = N_{a0} - N_{a0}X = N_{a0}(1 - X)$$

Pour compléter la table stœchiométrique, la réaction prenant place dans un réacteur en cuvette est présentée dans le tableau 4.16. Pour déterminer le nombre de moles de chaque espèce restant après que $N_{a0}X$ moles de A ont réagi, nous formons la table stœchiométrique 4.15. Cette table stœchiométrique présente l'information suivante :

Première colonne : L'espèce particulière

Deuxième colonne : Le nombre de moles de chaque espèce initialement présente

Troisième colonne : Le changement dans le nombre de moles apporté par la réaction

Quatrième colonne : Le nombre de moles restant dans le système au temps t

Le tableau 4.15 montre le tableau stœchiométrique pour un système en cuvette :

Tableau 4.15 Tableau stœchiométrique pour un système en cuvette

Espèce	Initial	Changement	Restant
A	N_{a0}	$-(N_{a0}X)$	$N_a = N_{a0} - N_{a0}X$
B	N_{b0}	$-b/a(N_{a0}X)$	$N_b = N_{b0} - b/a N_{a0}X$
C	N_{c0}	$c/a(N_{a0}X)$	$N_c = N_{c0} + c/a N_{a0}X$

Pour calculer le nombre de moles de l'espèce B restantes après un temps t , nous rappelons qu'à un temps t le nombre de moles de A qui ont réagies est $N_{a0}X$. Pour chaque mole de A qui a réagi, b/a moles de B doivent réagir; alors le nombre total de moles de B qui ont réagies est :

$$\frac{b}{a}(N_{a0}X) \quad \text{Équation 4.33}$$

Parce que B disparaît du système, le signe du «changement» est négatif. N_{b0} est le nombre de moles initialement présentes dans le système. Le nombre de moles de B restantes dans le système, N_b , est donné par la dernière colonne du tableau 4.15 comme :

$$N_b = N_{b0} - \frac{b}{a}(N_{a0}X) \quad \text{Équation 4.34}$$

Pour simplifier cette équation, nous pouvons introduire le paramètre Θ_b . Ce paramètre nous permet de factoriser N_{a0} dans les expressions de la table stœchiométrique.

Le paramètre Θ_b correspond à $(N_{b0}/N_{a0}) = (C_{b0}/C_{a0})$, donc

$$N_b = \Theta_b N_{a0} - \frac{b}{a}(N_{a0}X) \quad \text{Équation 4.35}$$

Alors, en réarrangeant et puisque $a/b=1$:

$$N_b = N_{a0}(\Theta_b - X) \quad \text{Équation 4.36}$$

Le produit correspondant à l'espèce chimique C, est absent au temps $t=0$, car la réaction n'est pas encore amorcée ($N_{c0}=0$). Le changement est positif, car il y a formation de produit et non disparition.

$$N_c = N_{c0} + \frac{c}{a} N_{a0} X \quad \text{Équation 4.37}$$

En réarrangeant, et puisque $c/a=1$

$$N_c = N_{a0} X \quad \text{Équation 4.38}$$

Le Tableau 4.16 présente les états des diverses espèces chimiques :

Tableau 4.16 Tableau stoechiométrique des espèces chimiques

Espèce	Initial	Changement	Restant
A	N_{a0}	$-N_{a0} * X$	$N_a = N_{a0}(1-X)$
B	$\Theta_b * N_{a0}$	$-N_{a0} * X$	$N_b = N_{a0}(\Theta_b - X)$
C	0	$+N_{a0} * X$	$N_c = N_{a0} X$

La vitesse de réaction, $-r_a = k_a C_a$, dépend de la concentration du PGA. Conséquemment, pour déterminer la vitesse de réaction en fonction de la conversion X, nous avons besoin de connaître les concentrations des espèces en fonction de la conversion. La concentration de A est le nombre de moles de A par unité de volume :

$$C_a = \frac{N_a}{V} \quad \text{Équation 4.39}$$

Après avoir écrit des équations similaires pour B et C, nous utilisons la table stœchiométrique pour exprimer la concentration de chaque composant en termes de conversion X. Nous pouvons donc remplacer chaque terme par sa concentration correspondante.

Étant donné que le polydadamac est présent en excès, la concentration de polydadamac à n'importe quel temps t est virtuellement la même que la concentration initiale et la vitesse de réaction est indépendante de la concentration de polydadamac.

$C_b \cong C_{b0}$, car le polydadamac est fixé sur les fines et ne change pas de concentration du début à la fin de la réaction.

Les concentrations sont donc:

$$C_a = C_{a0}(1 - X) \quad \text{Équation 4.40}$$

$$C_b = C_{a0}(\Theta_b - X) \quad \text{Équation 4.41}$$

La conversion de A est négligeable dans ce cas, car la concentration initiale est égale à la concentration finale :

$$C_b \approx C_{a0} * \Theta_b = C_{b0} \quad \text{Équation 4.42}$$

$$C_c = C_{a0} * X \quad \text{Équation 4.43}$$

En rappelant l'équation 4.39 et étant donné que le volume initial est égal au volume au temps t :

$$C_a = \frac{N_a}{V} = \frac{N_a}{V_0} \quad \text{Équation 4.44}$$

En introduisant le bilan molaire, l'équation 4.44 devient :

$$\frac{1}{V_0} \left(\frac{dN_a}{dt} \right) = - \frac{dN_a / V_0}{dt} = - \frac{dC_a}{dt} \quad \text{Équation 4.45}$$

En combinant le bilan molaire et la vitesse de réaction, l'équation prend la forme suivante :

$$-\frac{dC_a}{dt} = r_a = k_a C_a \quad \text{Équation 4.46}$$

Pour une équation isotherme, nous pouvons intégrer cette équation pour la réaction entière. En utilisant la condition initiale quand $t=0$, alors $C_a = C_{a0}$:

$$-\int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a} = \int_0^t k_a dt \quad \text{Équation 4.47}$$

L'intégration donne :

$$\ln \frac{C_{a0}}{C_a} = k_a t \quad \text{Équation 4.48}$$

La concentration de PGA à n'importe quel temps t est :

$$C_a = C_{a0} * e^{-k_a t} \quad \text{Équation 4.49}$$

La concentration du produit à n'importe quel temps t est obtenue à partir la stœchiométrie de la réaction (voir table stœchiométrique et équation 4.38) :

$$N_c = N_{a0} * X = N_{a0} - N_a \quad \text{Équation 4.50}$$

Pour les réactions en phase liquide $V=V_0$:

$$C_c = \frac{N_c}{V} = \frac{N_c}{V_0} = C_{a0} - C_a = C_{a0} - C_{a0} e^{-k_a t} = C_{a0} (1 - e^{-k_a t}) \quad \text{Équation 4.51}$$

En réarrangeant l'équation précédente :

$$\ln C_c = \ln (C_{a0} - C_{a0} e^{-k_a t}) \quad \text{Équation 4.52}$$

En prenant le logarithme des deux côtés :

$$\ln \frac{C_{a0} - C_c}{C_{a0}} = -k_a t$$

Équation 4.53

En traçant la courbe de $\frac{C_{a0} - C_c}{C_{a0}}$ en fonction du temps donnera une ligne droite avec une pente de $-k_a$ qui sera évaluée selon la méthode algébrique et complétée par la méthode de la décennie ci-dessous. Les résultats ont été calculés et sont présentés dans le tableau 4.17.

Tableau 4.17 Modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs adsorption

Temps (min)	C _{a0} (eq/L)	C _{a0} -C _a (mol/L)	C _c (mol/L)	$\frac{C_{a0} - C_c}{C_{a0}}$	$\ln \frac{C_{a0} - C_c}{C_{a0}}$
0	5,052E-04	0	0	1	0
0,166	5,052E-04	4,62E-04	4,62E-04	8,551E-02	2,459
0,333	5,052E-04	4,76E-04	4,76E-04	5,779E-02	2,850
0,5	5,052E-04	4,84E-04	4,84E-04	4,196E-02	3,170
0,666	5,052E-04	4,89E-04	4,89E-04	3,206E-02	3,439

La courbe dont il est question est présentée à la Figure 4.22. Cette courbe a été tracée sous échelle semi-logarithmique. Cette courbe réfère bien au modèle pseudo premier ordre. En faisant passer la meilleure droite possible à travers les points de données, la constante de vitesse pourra être évaluée.

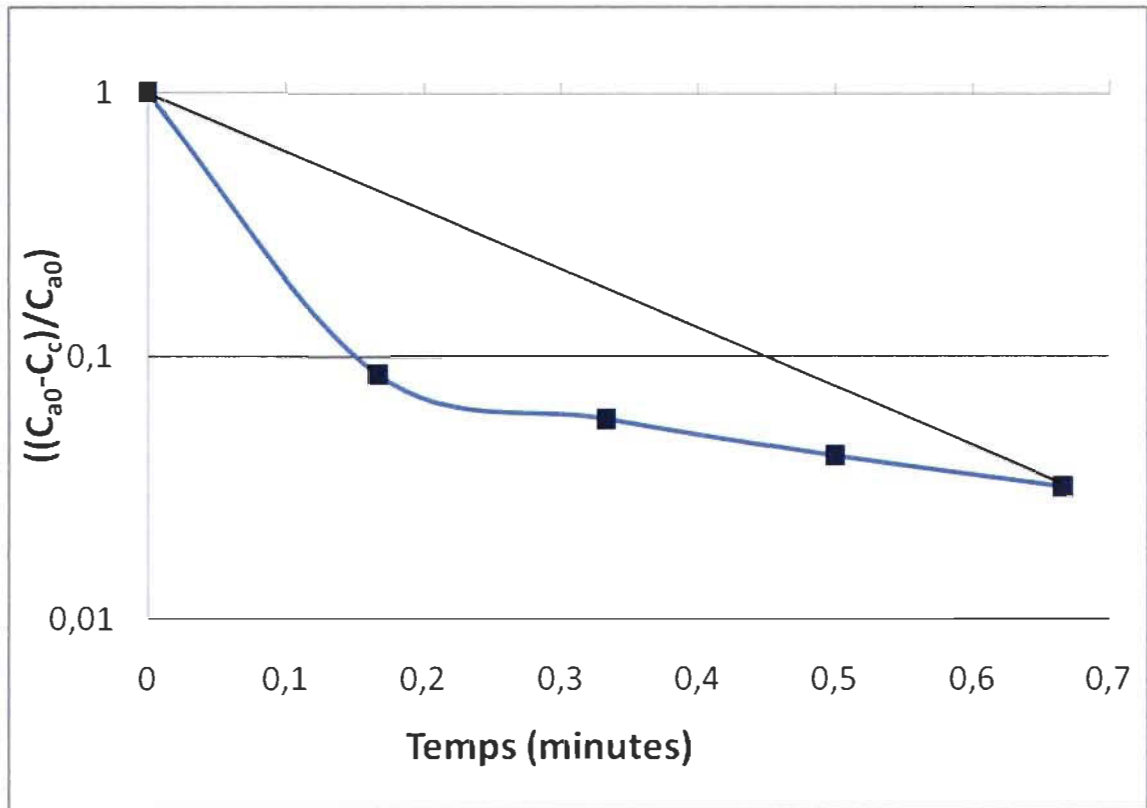


Figure 4.22 Cinétique basée sur le calcul des réacteurs partie adsorption

La constante de vitesse se calcule en utilisant la méthode algébrique et sera suivie de la méthode de la décennie. Deux points sont choisis sur la droite (0 sec et 40 sec), t_1 et t_2 et les concentrations correspondantes C_{a1} et C_{a2} à ces temps.

En prenant le logarithme des deux côtés pour le point 1 :

$$\ln \frac{C_{a1}}{C_{a0}} = -k_a t_1 \quad \text{Équation 4.54}$$

En prenant le logarithme des deux côtés pour le point 2 :

$$\ln \frac{C_{a2}}{C_{a0}} = -k_a t_2 \quad \text{Équation 4.55}$$

En calculant la pente entre les deux points :

$$\ln C_{a2} - \ln C_{a1} = -k_a(t_2 - t_1) \quad \text{Équation 4.56}$$

En réarrangeant :

$$-k_a = \frac{\ln C_{a2} - \ln C_{a1}}{t_2 - t_1} = \frac{\ln\left(\frac{C_{a1}}{C_{a2}}\right)}{t_2 - t_1} \quad \text{Équation 4.57}$$

Selon la méthode algébrique, en calculant avec les points de données (0 et 40 sec) :

$$-k_a = \frac{\ln\left(\frac{C_{a1}}{C_{a2}}\right)}{t_2 - t_1} = \frac{\ln\left(\frac{1}{0,032}\right)}{0,666 - 0} = -5,168 \text{ min}^{-1}$$

Une modification de la méthode algébrique (méthode de la décennie) est possible en traçant une droite sur un papier semilog, alors la variable dépendante change d'un facteur de 10 [67]. Par conséquent en partant de l'équation 4.57,

$$k_a = \frac{\ln\left(\frac{C_{a1}}{C_{a2}}\right)}{t_2 - t_1} \quad \text{Équation 4.58}$$

En transformant le logarithme en base e pour le logarithme en base 10 :

$$k_a = \frac{2.3 \log\left(\frac{C_{a1}}{C_{a2}}\right)}{t_2 - t_1} \quad \text{Équation 4.59}$$

En choisissant les points (C_{a1}, t_1) et (C_{a2}, t_2) pour que $C_{a2} = 0,1 C_{a1}$

$$k_a = \frac{2.3 \log 10}{t_2 - t_1} = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \quad \text{Équation 4.60}$$

Cette modification se réfère comme étant la méthode de la décennie.

$$k_a = \frac{2.3 \log 10}{t_2 - t_1} = \frac{2.3}{t_2 - t_1} = \frac{2.3}{0,666 - 0} = 3,453 \text{ min}^{-1}$$

La différence entre les deux méthodes est que la méthode de la décennie rapporte une équation qui se rapporte au modèle du pseudo premier ordre. La méthode algébrique ne peut être utilisée telle quelle sans cette modification de la méthode de la décennie. La base 10 vient du logarithme qui est converti.

La vitesse d'adsorption peut donc être calculée avec la constante de vitesse k_a en référant à l'équation 4.26.

$$-r_a = k_a * C_a$$

Le Tableau 4.18 montre les résultats de la constante de vitesse et de la vitesse d'adsorption selon ce modèle.

Tableau 4.18 Résultats constante de vitesse et vitesse d'adsorption

Temps (min)	C_a (eq/L)	k_a (min ⁻¹)	r_a (mol/min*L)
0	5,052E-04	3,453	0
0,166	4,32E-05		-1,492E-04
0,333	2,92E-05		-1,008E-04
0,5	2,12E-05		-7,320E-05
0,666	1,62E-05		-5,594E-05

La courbe d'adsorption dans le temps montre que le PGA se fixe rapidement sur les fines enduites de polyadmac jusqu'à environ 0,2 minutes. Par la suite, l'adsorption se poursuit avec une poussée moins grande qui tend à saturer lorsque le PGA a atteint en solution une concentration de 0,0000162 eq/L. Ceci correspond au point de saturation trouvé dans les isothermes d'adsorption à une concentration de 100 ppm. La Figure 4.23 montre le modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs pour la partie adsorption.

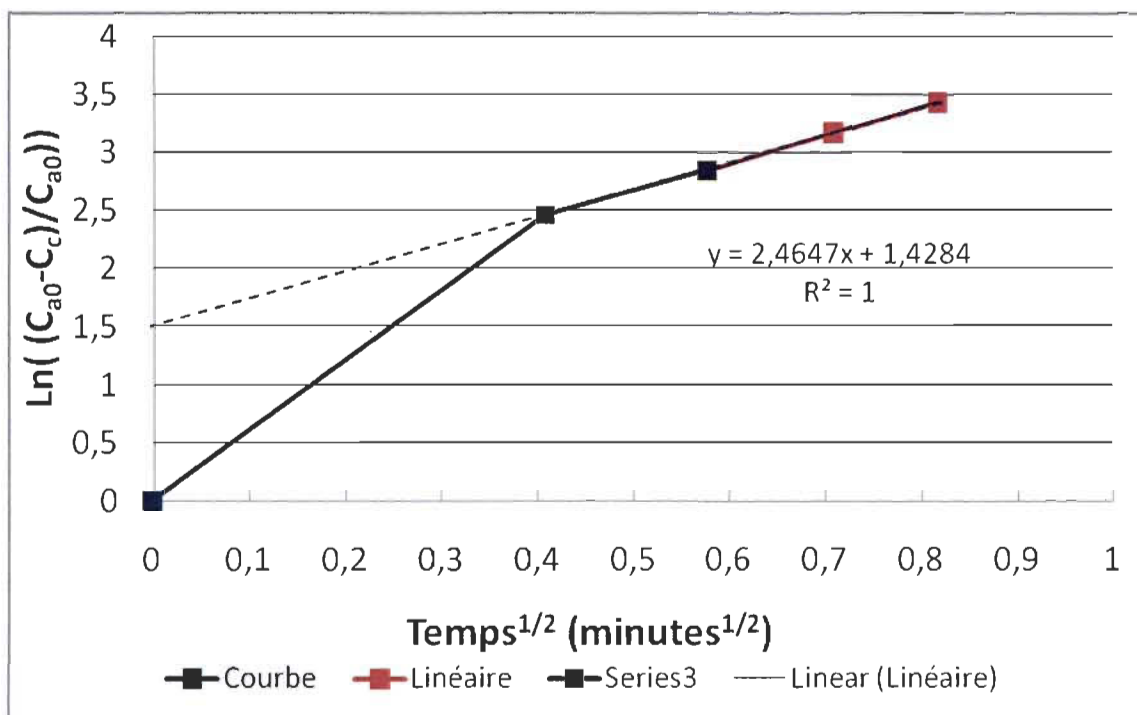


Figure 4.23 Modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs partie adsorption

La courbe a la même forme caractéristique que le modèle Weber et Morris (diffusion intraparticulaire). La régression de 1 est meilleure pour ce modèle que la diffusion intraparticulaire (0,9934). Les données de l'adsorption s'accordent mieux à ce modèle, mais la différence entre les deux modèles n'est pas significative.

La constante de vitesse de diffusion dans les pores s'avère être $e^{2,4647} = 11,759$ et l'adhérence de surface $e^{1,4284} = 4,172$ ($50 - 4,172 = 45,82$ mg/g).

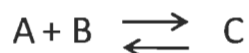
La constante de diffusion dans les pores est environ deux fois supérieure à celle de Weber et Morris (5,5466). L'adhérence de surface est légèrement supérieure au modèle de Weber et Morris qui était de 43,862 mg/g. La même conclusion en est tirée, cette cinétique est caractéristique de matériaux poreux tels les fines. L'adsorption est dominée par l'adhérence de surface en premier lieu et par la suite la diffusion dans les pores. L'ordonnée à l'origine de la partie linéaire est élevée, ce qui montre bien que l'adsorption de surface est prédominante.

Les résultats pour la vitesse de réaction donnent une indication numérique valable pour la cinétique d'adsorption.

Pour ce qui est de l'équation de la **désorption**, l'équation de vitesse fait intervenir la constante de vitesse de l'équation de la désorption k_{-a} (min^{-1}) :

$$r_c = k_{-a} C_c \quad \text{Équation 4.61}$$

Il y a présence de désorption tant que les vitesses d'adsorption et de désorption ne sont pas égales et que l'équilibre n'est pas atteint. Toutes les vitesses de réaction pour les réactions réversibles doivent se réduire à la relation thermodynamique reliant les concentrations des espèces réactives à l'équilibre. À l'équilibre, la vitesse de réaction est identiquement zéro pour toutes les espèces (c'est-à-dire que $-r_a \equiv 0$). Pour notre réaction :



Les concentrations à l'équilibre sont reliées par la relation thermodynamique :

$$K = \frac{C_{ce}}{C_{ae}} = \frac{r_a / k_{-a}}{r_a / k_a} \quad \text{Équation 4.62}$$

En simplifiant, nous obtenons la constante d'équilibre :

$$K = \frac{k_a}{k_{-a}} \quad \text{Équation 4.63}$$

La constante de vitesse de la désorption s'écrit donc de la façon suivante :

$$k_{-a} = \frac{k_a}{K} \quad \text{Équation 4.64}$$

À 80 minutes, l'équilibre est atteint. La constante à ce point peut donc être calculée. La vitesse de réaction au temps 80 minutes est exprimée par l'équation suivante.

$$r_{\text{équilibre}} = \frac{(C_{a80} - C_{a0,666})}{(t_{80} - t_{0,666})} = 1,386E-08 \text{ mol/L} \cdot \text{min} \quad \text{Équation 4.65}$$

L'équation de vitesse devient donc à l'équilibre $r_c = -KC_c$ alors,

$$K = -\frac{r_c}{C_{c80}} = -2,829E-05 \text{ min}^{-1} \quad \text{Équation 4.66}$$

Le calcul de la constante de désorption se fait suivant l'équation 4.64,

$$k_{-a} = \frac{k_a}{K} = \frac{-3,453}{-2,829E-05} = 1,221E05 \text{ min}^{-1}$$

Cette constante de vitesse montre que le processus de désorption est très lent [67]. Les résultats de cette partie sont présentés dans le Tableau 4.19 et la constante d'équilibre, de désorption et la vitesse de réaction. La Figure 4.24 montre la cinétique de la désorption.

Tableau 4.19 Modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs désorption

Temps (min)	$C_{a0}-C_a$ (eq/L)	$\frac{C_{c0}}{C_a}$ C_{c0}	$\frac{\ln \frac{C_{c0}-C_a}{C_{c0}}}{C_{c0}}$	k_a (min ⁻¹)	K	r_c (mol/min*L)
				1,221E05	-2,829E-05	
10	4,89E-04	0,967	3,288E-02			-59,753
20	4,969E-04	0,983	1,710E-02			-60,673
30	4,887E-04	0,966	3,429E-02			-59,672
40	4,826E-04	0,953	4,728E-02			-58,927
50	4,858E-04	0,960	4,045E-02			-59,318
60	4,943E-04	0,977	2,252E-02			-60,356
70	5,036E-04	0,996	3,274E-02			-61,491
80	4,901E-04	0,969	3,134E-02			-59,843
90	4,892E-04	0,967	3,324E-02			-59,733
100	4,867E-04	0,962	3,853E-02			-59,428

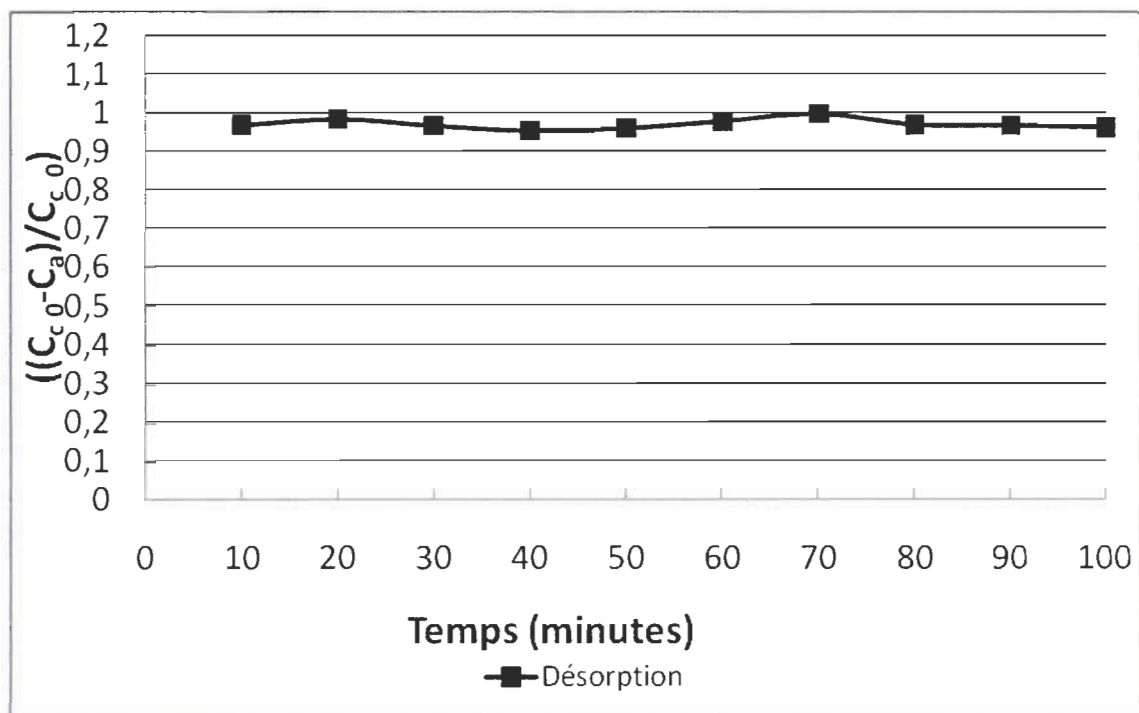


Figure 4.24 Cinétique basée sur le calcul des réacteurs partie désorption

Lorsque l'adsorption est complétée (surface et pores), l'agitation provoque le détachement de certaines molécules de PGA. Celles-ci visent à atteindre l'équilibre chimique. Ce sont des molécules qui se trouvent libres dans un ou plusieurs de leurs côtés et se désorbent et s'adsorbent à nouveau. La figure 4.24 montre les réactions pour mener à l'équilibre. La courbe démontre une légère adsorption au départ, suivie d'une désorption, une adsorption et finalement une désorption. L'équilibre arrive enfin à 80 minutes. La réaction totale des réactions adsorption-désorption s'avère être une désorption. Celle-ci se déroule à une vitesse très lente, ce qui est démontré par la constante de vitesse qui est faible et positive. La constante de vitesse est positive, car elle démontre un gain de PGA en solution [67].

4.5.3 Modèle de diffusion en surface homogène

Le but de cette section est de démontrer grâce au modèle de diffusion en surface homogène que les hypothèses du modèle basé sur le calcul des réacteurs sont valables.

Deux modèles cinétiques standards sont impliqués dans le modèle de diffusion en surface homogène.

Le PGA est transporté de la solution à la phase solide par le procédé de diffusion intraparticulaire, mais cette étape n'est pas limitante dans ce cas-ci. Ce modèle est caractéristique d'une adsorption en réacteur en cuvette [82]. Les vitesses d'adsorption des solutés à partir des solutions liquides par les solides poreux sont généralement influencées par le transfert de masse à l'extérieur des particules et la résistance à la diffusion intraparticulaire.

Deux mécanismes de diffusion intraparticulaire sont impliqués dans la vitesse d'adsorption. Premièrement, la diffusion dans le volume du pore connu comme étant la diffusion dans les pores. Deuxièmement, la diffusion le long de la surface des pores connue comme étant la diffusion de surface. Un modèle homogène de diffusion de phase solide a été développé basé sur le transfert de masse externe et la diffusion de surface dans un réacteur en cuvette.

Les données de vitesse pour les réacteurs en cuvette ont été analysées en utilisant un modèle de diffusion sur une surface homogène qui inclue les effets du transfert de masse externe, la diffusion intraparticulaire dans la particule et une isotherme d'adsorption non-linéaire.

Le modèle de diffusion en surface homogène est un modèle à deux résistances avec un mécanisme décrit comme un transfert de masse de l'adsorbat, suivi par une diffusion homogène solide.

Dans le cas où le transfert de masse intraparticulaire est effectué à travers la diffusion des molécules d'adsorbant, pour l'adsorption des espèces simples avec des granules sphériques et supposant que la loi de Fick s'applique, le transfert de masse intraparticulaire est décrit par l'équation suivante :

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\rho_p} \right) \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right] \quad 0 \leq r \leq R \quad t \geq 0 \quad \text{Équation 4.67}$$

Où q est la quantité d'adsorbat adsorbé sur les granules sphériques (mg/g), t est le temps en minutes, r est le rayon de la granule sphérique en mètres, ρ_p est la masse volumique en mg/L, ε_p est la fraction de vide entre les sphères, c est la concentration en mg/L et D_s

est la diffusivité de surface. Puisque le terme $\left(\frac{\varepsilon_p}{\rho_p} \right) \frac{\partial c}{\partial t}$ est beaucoup moindre par rapport à $\partial q / \partial t$. La fraction de vide (Faible) par rapport à la masse volumique (Élevée) du PGA s'avère être très faible et si on multiplie par la concentration (ex : 100 ppm) par rapport au temps est de l'ordre de 10^2 . Cette valeur ne vient donc pas changer l'équation de gauche, le terme qui a de l'importance est $\partial q / \partial t$ qui est de l'ordre de 10^1 . L'équation peut donc être résolue pour les conditions initiales et limites. Les paramètres caractérisant la diffusion de surface sont la diffusivité, D_s , qui est connue comme variant avec la température et l'étendue de la couche de surface.

Le modèle est basé sur les granules sphériques qui sont approximées comme étant des particules sphériques. Les équations utilisées font intervenir des dimensions des particules. Les limites du rayon se situent entre $0 \leq r \leq R$ et la limite du temps $t \geq 0$. Les fines sont aussi considérées comme des particules sphériques, car elles sont de taille nanométrique. Ces solides sont tous deux poreux et constituent le support solide pour l'adsorption du PGA. Le modèle basé sur le calcul des réacteurs a comme base de calcul le PGA.

Les particules sont supposées comme étant libres d'adsorbat initialement :

$$q = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad t < 0$$

où le terme R correspond au plus grand rayon (m) : Les conditions limites d'asymétrie émergeant de l'hypothèse que la particule est sphérique :

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad \text{Équation 4.68}$$

La condition limite pour le transfert de masse externe est représenté par :

$$\frac{R\rho_p}{3} \frac{\partial q_e}{\partial t} = D_s \rho_p \frac{\partial q_l}{\partial r} = k_f (c_l - c_s) \quad r = R \quad \text{Équation 4.69}$$

où k_f est la constante de vitesse (min^{-1}), c_l est la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide (solution) en mg/l et c_s est la concentration dans la phase solide (adsorbé) en mg/L.

et

$$q = q_s, \quad c = c_s, \quad q_s = \frac{q_m b c_s}{1 + b c_s} \quad r = R \quad \text{Équation 4.70}$$

Pour les adsorptions en cuvée en général, la concentration de la phase adsorbée à l'interface de la solution-particule est une fonction du temps. L'équilibre est fixé entre la concentration de la phase solide et celle de la phase liquide à la surface de la particule. L'équation ci-dessus correspond à celle de l'isotherme de Langmuir. Cet isotherme indique une adsorption monocouche et réversible. La surface est homogène [83].

En prenant l'équation 4.69 et en simplifiant les termes ρ_p de part et d'autre de l'équation donne le développement suivant :

$$\frac{R}{3} \frac{\partial q_e}{\partial t} = D_s \frac{\partial q_l}{\partial r} = k_f (c_l - c_s) \quad \text{Équation 4.71}$$

En regroupant chaque dérivée partielle avec les variables qui lui correspondent, la constante de vitesse (min^{-1}) est associée au temps, la quantité d'adsorbat adsorbé à n'importe quel temps t est associée avec la quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre et le rayon le plus grand avec la dérivée partielle du rayon.

$$\frac{R}{3} \partial r = D_s \frac{\partial q_l}{\partial q_e} = k_f (c_l - c_s) \partial t \quad \text{Équation 4.72}$$

En intégrant pour commencer le terme comprenant le rayon en ayant pour conditions limites 0 et R, on a :

$$\frac{1}{3} \int_0^R R \partial r = D_s \frac{\partial q_t}{\partial q_e} = k_f (c_l - c_s) \partial t \quad \text{Équation 4.73}$$

Le résultat de l'intégration s'écrit de la façon suivante et finalement en renvoyant la dérivée partielle de la quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre à gauche:

$$\frac{1}{3} \frac{R^2}{2} = D_s \frac{\partial q_t}{\partial q_e} = k_f (c_l - c_s) \partial t \quad \text{Équation 4.74}$$

$$\frac{R^2}{6} \partial q_e = D_s \partial q_t = k_f (c_l - c_s) \partial t \quad \text{Équation 4.75}$$

En intégrant de part et d'autre de l'équation pour chaque variable :

$$\frac{R^2}{6} \int_0^{q_e} \partial q_e = D_s \int_0^{q_t} \partial q_t = k_f \int_0^t (c_l - c_s) \partial t \quad \text{Équation 4.76}$$

Le résultat de l'intégration est le suivant :

$$\frac{R^2}{6} \log q_e = D_s \log q_t = -k_f t + \log(c_l - c_s) \quad \text{Équation 4.77}$$

En isolant les quantités d'adsorbats adsorbés ensemble et les constantes ensembles :

$$\frac{\log q_e}{\log q_t} = \frac{6D_s}{R^2} = -k_f t + \log(c_l - c_s) \quad \text{Équation 4.78}$$

En appliquant la transformation logarithmique au membre de gauche et en envoyant le membre du centre à droite on a : [83]

$$\log(q_e - q_t) = \frac{R^2}{6D_s} (-k_f t + \log(c_l - c_s)) \quad \text{Équation 4.79}$$

[83]. Le modèle cinétique se résume au pseudo premier ordre. Donc, le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire implique également le pseudo premier ordre comme dans le modèle basé sur le calcul des réacteurs qui faisait appel à l'approximation de pseudo premier ordre dans l'équation de vitesse. La courbe résultante est apparentée à celle du modèle de diffusion intraparticulaire. Ceci vient donc appuyer l'approche avancée dans la cinétique reliée au calcul des réacteurs en cuvée.

Ce projet de cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines m'a amenée à réfléchir sur les étapes subséquentes du projet; à savoir les supports et le réacteur à lit fluidisé circulant. Je présente dans l'annexe A une proposition de conception du réacteur à lit fluidisé circulant qui sera expérimentée éventuellement.

Chapitre 5 - Conclusions.

Les objectifs du projet étaient :

1. De déterminer la cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines.
2. De déterminer la cinétique des matrices adsorbantes.
3. Design du réacteur en tenant compte de la cinétique des supports.

Ceux-ci ont été atteints et des résultats probants ont été obtenus.

Comme la littérature le démontre, les fines du Britt-jar présentent une morphologie en forme de flocons. Les fines du Bauer McNett sont fibrillées. Les fines du Britt-jar sont plus représentatives des fines contenant des extractibles telles que celles trouvées en usine.

L'isotherme d'adsorption du polydadmec sur les fines de pâtes thermomécanique fractionnées au Britt-jar montre une saturation se produisant à un volume de 3,5 mL d'agent de rétention. Les fines sont donc saturées de polydadmec. Le polydadmec peut entrer dans les pores des fines étant donné sa faible masse moléculaire.

L'isotherme d'adsorption du PGA sur les fines donne une saturation à 100 ppm de contaminant. Le modèle d'adsorption de Langmuir décrit bien le phénomène. Le PGA se lie aux sites en surface et ensuite il vient combler les sites restants dans les pores. L'adsorption est physique, réversible et monocouche.

La désorption ne se produit pas avec le polydadmec seul. Lorsque le PGA est fixé sur les fines enduites de polydadmec, il se produit une désorption. L'équilibre entre les réactions d'adsorption et de désorption se produit à 80 minutes.

Pour ce qui est des modèles de cinétique, le modèle pseudo deuxième ordre donne la meilleure concordance comparé au pseudo premier ordre. L'adsorption rapide au départ est liée à l'adsorption de surface, ensuite l'adsorption se produit dans les pores. Le

modèle de diffusion intraparticulaire est applicable, mais la réaction d'adsorption de surface est limitante et est suivie par une adsorption dans les pores.

Le modèle de Bangham implique que la diffusion dans les pores est l'étape limitante. Contrairement au modèle de diffusion intraparticulaire. Cela s'explique par le fait que tant la surface et la diffusion dans les pores sont importants jusqu'à différents degrés dans le processus d'adsorption.

Le modèle de cinétique basé sur le calcul des réacteurs nécessite l'application du calcul des réacteurs. La réaction se déroule dans un réacteur en cuvette. L'approximation de pseudo premier ordre est essentielle. La constante de vitesse de l'adsorption est déterminée en réalisant la pente du graphique associé au calcul. La vitesse d'adsorption peut donc être déterminée. La constante d'équilibre est également identifiée pour le calcul de la constante de désorption. La courbe cinétique se compare au modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire. Ceci concorde avec les résultats précédents des isothermes et des modèles cinétiques.

Les travaux futurs peuvent être identifiés comme : la cinétique avec plusieurs contaminants modèles dans la même solution, la cinétique des matrices adsorbantes et finalement la cinétique dans le réacteur d'adsorption.

Un modèle cinétique basé sur le calcul des réacteurs a donc été mis en lumière et la décontamination de l'eau blanche pourra avoir lieu. Ceci représente une percée pour les papeteries et l'environnement.

Bibliographie

- 1 Environnement Canada. (2004). «Menaces pour la disponibilité de l'eau au Canada», Institut national de recherche scientifique, Burlington, Ontario.
- 2 Wiegand, P. (2009). «Sciences challenges in a water-constrained environment», Paper 360°, September 2009, pp. 6-7.
- 3 Statistique Canada. (2008). «Industrial water use», Ministère de l'industrie, Ontario.
- 4 Gouvernement du Québec. (2007). «Bilan annuel de conformité environnementale secteur des pâtes et papiers», Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs, Québec.
- 5 Palapuro, H. (2000). «Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End», Book 8. Chapitre 5, Fapet Oy Publisher, Helsinki
- 6 Smook, G.A. (1989). «Handbook for pulp and paper technologists», published by the joint executive committee of the vocational education committees of the pulp and paper Industry
- 7 Linhart, F., Auhorn, W.J., Degen, H.J., Lorz, R. (1987). «Anionic Trash: Controlling detrimental substances», Tappi Journal, 70 (10), 79-85
- 8 Bonin, J. (2000). «Les machines à papier» (2^e éd.). Montréal : Les éditions CCDMD. Chapitre 5, pp.107-123
- 9 Jähren, S., Rintala, J., Ødegaard, H. (2002). «Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions», Water research, 36, pp. 1067-1075

-
- 10 Chai, X.-S., Samp, J.C., Yang, Q.F., Song, H.N., Zhang, D.C., Zhu, J.Y. (2006). «Determination of microstickies in recycled whitewater by headspace gas chromatography», *Journal of chromatography A*, 1008, pp. 14-19.
 - 11 Marsalek, J., Schaefer, K., Exall, K., Brannen, L., Aidun, B. (2002). «Réutilisation et recyclage de l'eau», Conseil Canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg (Manitoba).
 - 12 Dexter, R.J. (1996). «Industry's efforts at effluent closure must focus on competitive innovation». *Pulp & Paper*, 70 (2), pp. 55-56 et 59.
 - 13 Bourgogne, G., Jaakko E. (2001). «A review of the effects of reduced water consumption on the wet end of the paper machine and the quality of paper», *Paperi ja Puu*, 83 (3), pp. 190-192,194-198,200-203.
 - 14 Sitholé, B., Allen, L. (1999). «The effects of wood extractives on system closure», Pulp and paper research institute of Canada, Rapport divers MR 396, pp. 3
 - 15 Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F. (2001). «The treatment of pulp and paper mill effluent: a review», *Bioresource Technology*, 77, pp. 275-286
 - 16 Pokhrel, D., Viraraghavan, T. (2004). «Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review», *Science of the total environment*, 333, pp. 37-58
 - 17 Wagner, M., Nicell, J.A. (2001). «Treatment of a foul condensate from kraft pulping with horseradish peroxidase and hydrogen peroxide», *Water resource*, 35 (2), pp. 485-495
 - 18 Shawwa, A.Y., Smith, D.W., Sego, D.C. (2001). «Color and chlorinated organics removal from pulp mills wastewater using activated petroleum coke», *Water resource*, 35 (3), pp. 745-749

-
- 19 Jönsson, A.S., Jönsson, C., Teppler, M., Tomnani, P., Wännström, S. (1996). «Treatment of paper coating colour effluents by membrane filtration», *Desalination*, 105, pp. 263-276
 - 20 Achoka, J.D. (2002). «The efficiency of oxidation ponds at the kraft pulp and paper mill at Webuye in Kenya», *Water Research*, 36, pp. 1203-1212
 - 21 Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., Kishore, V.V.N. (2000). «State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment», *Renewable and sustainable energy reviews*, 4, pp.135-156
 - 22 Zhang, X., Nguyen, D., Paice, M.G., Tsang, A., Renaud, S. (2007). «Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipooxygenase», *enzyme and microbial technology*, 40, pp. 866-873
 - 23 Shaw, C.B., Carliell, C.B., Wheatley, A.D. (2002). «Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors», *Water research*, 36, pp. 1993-2001
 - 24 Loranger, E., Cannone, M., Daneault, C., Chabot, B., (2009). «Effect of fibres on fluidized bed expansion parameter», *Chemical engineering journal*, 152, pp. 530-536
 - 25 Rioux, P. (2006). *Manuel de l'apprenant PNA-1006 Introduction à la physique des fibres*, Université du Québec à Trois-Rivières
 - 26 Zhou, Q., Baumann, M., J., Brumer, H., Teeri, T., T. (2006). «The influence of surface chemical composition on the adsorption of xyloglucan to chemical and mechanical pulps», *Carbohydrate polymers*, 63, pp. 449-458
 - 27 Luukko, K. (1998). «On the characterization of mechanical pulp fines», *Paperi ja Puu*, 80(6), pp. 441-448.

-
- 28 Lowell, S., Shields, J., Thomas, M., Thommes, M. (2006). «Characterisation of porous solids and powders: surface area, pore size and density», Pays-bas : Les éditions Springer, Article technology series, pp.6, 11-12, 15
- 29 Johnsen, I. A., Stenius, P., Tammelin, T., Österberg, M., Johansson, L-S. (2006). «The Influence of dissolved and colloidal substances on resin adsorption to TMP fine material», Nordic pulp and paper Research Journal, 20 (5), pp. 629-637.
- 30 Kwon, M., Bedgar, D., L., Piastuch, W., Davin, L., B., Lewis, N., G. (2001). «Induced compression wood formation in Douglas fir (*pseudotsuga menziesii*) in microgravity», Phytochemistry, 57, pp. 847, 857
- 31 Vander Wielen, L. C. (2007). «The structure and physical properties of pulpwood fibers», Doctorat, Institute of paper science and technology (IPST), Georgia Tech. (Thèse)
- 32 Hamad, W. (2002). Cellulosic materials Norwell : Les éditions Kluwer Academic Publishers, Livre, Library of congress cataloging-in-Publication data, Chapitre 1, pp.13-17
- 33 Cathala, B., Saake, B., Faix, O., Monties, B. (2003). «Association behaviour of lignins and lignin model compounds studied by multidetector size-exclusion chromatography», Journal of chromatography A, 1020, pp. 229-239
- 34 Mohammed-Ziegler, I., Holmgren, A., Forsling, W., Lindberg, M., Ranheimer, M. (2004). «Mechanism of the adsorption process of pinosylvins and some polyhydroxybenzenes onto the structure of lignin», Vibrational spectroscopy, 36, pp. 65-72
- 35 Timell, T.E. (1967). «Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses», Wood Sci. Technol, 1 (1), pp. 45-70

-
- 36 Kolseth, P. (1983). «Torsional properties of single wood pulp fibers», Doctor of technology, Stockholm: The royal Institute of technology. (Thèse)
 - 37 Colloïde Uniform resource location
http://fr.wikipedia.org/wiki/Particules_collo%C3%AFdales (Juillet 2008)
 - 38 Babineau, K. (2001). «Removal and characterisation of anionic trash in mechanical pulp», Master degree, University of New Brunswick
 - 39 Thornton, J., Ekman, R., Holmbom, B., Eckerman, C. (1993). «Release of potential "anionic trash" in peroxide bleaching of mechanical pulp», Paperi Ja Puu, 75 (6), pp. 426-431.
 - 40 Peters, R. H. (1967). «Textile chemistry impurities in fibers; purification of fibers», (2), Amsterdam: Elsevier.
 - 41 Sundberg, A., Ekman, R., Holmbom, B., Sundberg, K., Thornton, J. (1993). «Interactions between dissolved and colloidal substances and a cationic fixing agent in mechanical pulp suspensions», Nordic pulp and paper journal 8 (1), pp. 226-231.
 - 42 Redeborn, S., Johansson, S. (1-4 June 1999). «The use of a nanoparticle system and white water characterization for successful production of woodcontaining paper», 6th Int. Conf. on new available technologies, Stockholm Sweden, pp. 257-263,
 - 43 Zhang, X. (2001). «The potential of using a combined fungal and enzyme treatment system to remove detrimental dissolved and colloidal substances from TMP/Newsprint mill process waters», These, University of British Columbia
 - 44 Shallom, D., Shoham, Y. (2003). «Microbial hemicellulases», Ecology and industrial biology, 6, pp. 219-228
 - 45 Holmbom, B. (11-13 June 1996). «Molecular interactions in the wet end of papermaking», Int. Paper and Coating Chemistry Symposium, Ottawa, pp. 97-104

-
- 46 Ayres, D.C., Loike, J.D. (1990). «Chemistry and Pharmacology of Natural Products: Lignans; Chemical, Biological and Clinical Properties», Cambridge University Press Cambridge, U.K.
- 47 De Serres, L-P. (2007). «Adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les silices colloïdales», Mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières
- 48 Stebbing, D. (1997). «The potential of fungal culture filtrate treatment to reduce extractive levels in newsprint mill white-water systems», Pulp and paper Can, 100 (3), pp. 46-49
- 49 Back, E.L., Allen, L.H. (2000). «Pitch control, wood resin and deresination», Tappi press, Atlanta, GA
- 50 Fengel, D., Wegener, G. (1984). «Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions», Walter de Gruyter: Berlin
- 51 Mesenguer Yebra, D., Kiil, S., Dam-Johansen, K., Weinell, C. (2005). «Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: Rosin-based systems», Progress in organic coatings, 53, pp. 256-275
- 52 Makahleh, A., Saad, B., Siang, G., H., Saleh, M., I., Osman, H., Salleh, B. (2010). «Determination of underivatized long chain fatty acids using RP-HPLC with capacitively coupled contactless conductivity detection», Talanta, 81, pp.20-24
- 53 Sahoo, P.K., Das, L.M. (2009). «Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils», Fuel, 88, pp.1588-1594
- 54 Webb, L. (1997). «Papermaking's problem substances interfere with machine runnability», Pulp and paper, 71 (11), pp. 69-74
- 55 Ranea, V.A., Hernandez, S.N., Medina, S., Irurzun, I.M., Coria, I.D., Mola, E.E. (2011). «Formation of sulfite-like species on Cr_2O_3 after SO_2 chemisorption», Surface science, 605, pp. 489-493

-
- 56 Han, S.S., Lee, H.M. (2004). «Adsorption properties of hydrogen on (10,0) single-walled carbon nanotube through density functional theory», Carbon, 42, pp. 2169-2177
- 57 Ravina, L., Moramarco, N. (1993). «Everything you want to know about Coagulation and Flocculation», 4rd ed., Virginia: Zeta Meter.
- 58 Hamdaoui, O. (2005). «Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick», Journal of hazardous materials, B135, pp.264-273
- 59 Hinz, C. (2000). «Description of sorption data with isotherm equations», Geoderma, 99, pp.225-243
- 60 Anderson, K., Norgren, M., Eriksson, M. (2009). «Lignin removal from wastewater by adsorption», Proceedings 2009, International mechanical pulping conference article, pp.280-285
- 61 Guimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F. Badot, P-M., Crini, G. (2008). «Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis», Journal of hazardous materials, 157, pp. 34-46
- 62 Zeta sizer, Inc. (1993). «Everything you want to know about Coagulation and flocculation», 4th ed., Staunton: Virginia
- 63 Schmidt, B., Wandrey, C., Vogt, S., Freitag, R., Holzapfel, H. (1999). «Polycations as displacer in high-performance bioseparation», Journal of chromatography A, 865, pp.27-34
- 64 Tanczos, I., Schwarzingler, C., Schmidt, H., Balla, J. (2003). « THM-GC/MS analysis of model uronic acids of pectins and hemicelluloses», Journal of analytical and applied pyrolysis, 68-69, pp.151-162

-
- 65 Rundlöf, M., Htun, M., Höglund, H., Wågberg, L. (2000). «The importance of the experimental method when evaluating the quality of fines of mechanical pulps», *Journal of pulp and paper science*, 26 (9), pp.301-307
- 66 Katz, S., Beatson, P., Scallan, A. M. (1983). «The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps», *Pulp and paper research institute of Canada*, Pointe Claire
- 67 Fogler, H. Scott (1999). «Elements of chemical reaction engineering», 3rd ed., New Jersey, Prentice Hall.
- 68 Well-stirred batch reactors Uniform resource location http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php/Well-stirred_batch_reactors
- 69 Boopathy, R., Bonvillain, C., Fontenot, Q., Kilgen, M. (2007). «Biological treatment of low-salinity shrimp aquaculture wastewater using sequencing batch reactor», *International biodeterioration & biodegradation*, 59, pp. 16-19
- 70 Malvern Solution innovantes pour la caractérisation des matériaux Uniform resource location www.malverninstruments.fr
- 71 BTG Welcome to BTG's world of paper productivity Uniform resource location <http://www.btg.com/>
- 72 Chai, X.-S., Samp, J.C., Yang, Q.F., Song, H.N., Zhang, D.C., Zhu, J.Y. (2006). «Determination of microstickies in recycled whitewater by headspace gas chromatography», *Journal of chromatography A*, 1008, pp. 14-19.
- 73 Nishino, J. (2001). «Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal», *Fuel*, 80, pp. 757-764
- 74 Aracri, E., Vidal, T., Ragauskas, A.J. (2011). «Wet strength development in sisal cellulose fibers by effect of a laccase-TEMPO treatment», *Carbohydrate polymers*, 84, pp. 1384-1390

-
- 75 Wågberg, L. (2001). «Polyelectrolyte adsorption on cellulose fibers», Fibre Science and communication network: <http://www.mh.se/fscn> numéro de rapport R-00-7, Mid-Sweden University
- 76 Wågberg, L., Hägglund, R. (2001). «Kinetics of polyelectrolyte adsorption on cellulosic fibers», *Langmuir* 2001, 17, pp. 1096-1103.
- 77 Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. (1974). «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm», I: Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.*, 47, pp. 755-765
- 78 Ugurlu, M. (2005). «Removal of phenolic and lignin compounds from bleached kraft mill effluent by fly ash and sepiolite», *Adsorption* 11, pp. 87-97.
- 79 Sarkar, M., Sarkar, A.R., Goswami, J.L. (2007). «Mathematical modeling for the evaluation of zinc removal efficiency on clay sorbent», *Journal of hazardous materials*, 149, pp. 666-674
- 80 Kavitha, D., Namasivayam, C. (2007). «Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon», *Bioresource technology*, 98, pp. 14-21
- 81 WIKIPEDIA The free encyclopedia Uniform resource location http://en.wikipedia.org/wiki/Rate_equation
- 82 Kannan, N., Veemaraj, T. «Batch adsorption dynamics and equilibrium studies for the removal of cadmium (II) ions from aqueous solution using jack fruit seed and commercial activated carbons – a comparative study», *Electronic journal of environmental, agricultural and food chemistry*, ISSN: 1579-4377
- 83 Mesko, V., Markovska, L., Minceva, M. (1999). «Two resistance mass transfer model for the adsorption of basic dyes from aqueous solution on natural zeolite», *Bulletin of the chemists and technologists of Macedonia*, 18 (2), pp. 161-169

ANNEXE A

Proposition de conception du réacteur à lit fluidisé circulant

Modification chimique des supports adsorbants

Une proposition de fabrication des supports adsorbants sera présentée dans cette section. Une quantité de 307 billes en acier inoxydable de 3 mm de diamètre sera utilisée pour les essais. En partant du fait que le solide doit être de charge négative pour pouvoir adsorber le polydadmac en surface et dans les pores. Sa charge doit être très négative pour permettre une adsorption de contaminants plus grande que les fines. La polymérisation électrochimique (chimisorption) sera employée pour modifier la surface des billes. Les billes d'acier inoxydable résistent bien à la corrosion présente dans le milieu comprenant l'eau blanche et permettent de conduire le courant pour l'application électrochimique proposée.

Nettoyage et conditionnement des substrats d'acier inoxydables

Un polissage mécanique des billes en utilisant du papier SiC (4000 grains) et un papier d'alumine (jusqu'à 0,3 μm) sera effectué. Ce polissage préparera la surface à l'adsorption, celle-ci comportera des pores et sera rugueuse. Un nettoyage dans un bain ultrasonique d'éthanol pour une période de 3 minutes et ensuite un rinçage avec de l'eau déminéralisée seront réalisés. Les billes seront ensuite plongées dans un bain alcalin sous un potentiel de 10 Volts pour 30 secondes. Le métal des billes est la cathode (négatif) dans le bain. Un bain alcalin est composé de 20 g/L de NaOH, 22 g/L de Na_2CO_3 , 16 g/L de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1 g/L de Na_4EDTA et 0,5 g/L de nonylphénol-polyglycoéther. Les billes seront par la suite rincées avec de l'eau déminéralisée et un séchage dans un jet d'air (pression de 3 bars) s'effectuera [84].

Réaction électrochimique

Une cellule à 3 électrodes avec une feuille de platine de 1,5 cm x 1,5 cm qui sera utilisée comme anode, une électrode saturée de calomel (SCE) servira d'électrode de référence,

une bille sera branchée comme cathode et par conduction elle transmettra le courant aux autres billes. Le potentiel de la bille est de -440 mvolts [85]. Les électrodes seront placées dans un bécher de 500 mL avec 375 mL d'une solution de polyadamac de 0,022 éq/L à un pH de 5 et 25°C. La pile sera à un flux de 2V/s pour une période de 220 secondes sous la hotte. Une couche de polymère sera alors formée sur la surface des billes. Un rinçage des billes devra être effectué avec de l'eau déminéralisée et un séchage avec un jet d'air possédant une pression de 3 bars sera réalisé [84]. La figure A.1 donne un exemple du montage expérimental pour la réaction électrochimique [86].

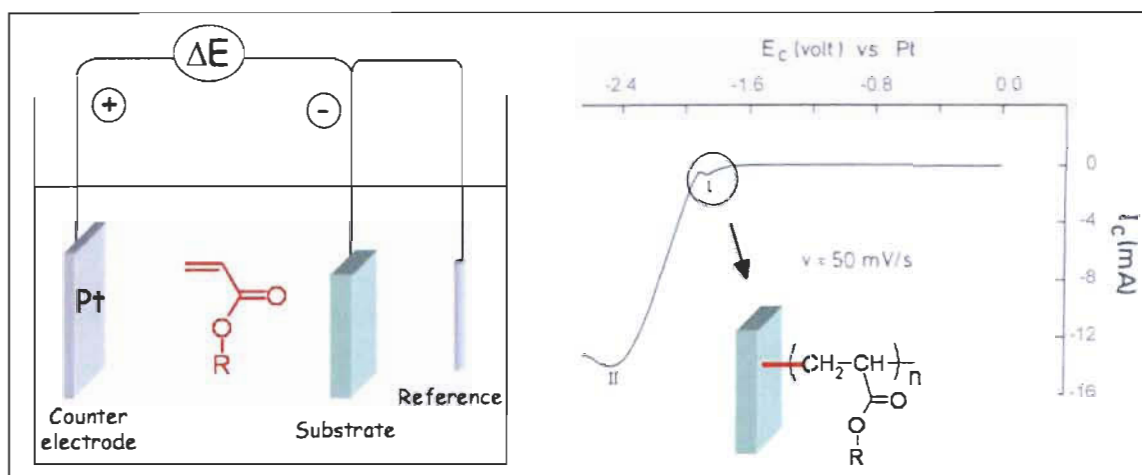


Figure A.1 Montage expérimental pour la réaction électrochimique

Caractérisation des supports

Cette caractérisation sera parachevée avec les appareils suivants : XPS, Tensiomètre de Kruss (angle de contact de l'eau) et finalement ATR-FTIR.

Isothermes d'adsorption des billes

Les billes seront placées dans un erlenmeyer de 50 mL rempli d'eau déminéralisée à un pH de 5 et une température de 25°C. Ensuite, les concentrations de PGA à 700 ppm (20, 40, 60, 80, 100 ppm) seront analysées et une agitation prendra place pour une période de 10 minutes dans l'incubateur. La demande cationique avec un échantillon de 10 mL sera effectuée. L'isotherme peut alors être tracée et les résultats doivent être répétés trois fois.

Cinétique d'adsorption des billes

Par la suite, on ajoute la quantité d'acide polygalacturonique à 700 ppm pour obtenir la saturation des billes. Réaliser l'agitation de l'erlenmeyer pour des périodes de temps variables dans l'incubateur à 25°C (10s, 20s, 30s, 40s, 10min, 20 min etc.) jusqu'à l'obtention de l'équilibre. La demande cationique avec un échantillon de 10 mL sera parachevée. Les courbes peuvent être tracées et les résultats doivent être répétés trois fois.

Désorption du PGA des billes

La pectinase ou polygalacturonase est une enzyme qui dégrade le PGA présent sur les billes. Ceci permettra d'éliminer le contaminant en l'utilisant comme biomasse. Une concentration de 2 mg/mL de PGA (billes) devra être mise dans une solution tampon d'acétate à pH 4. Une hydrolyse sera réalisée en ajoutant des quantités successives de polygalacturonase (4 pkat/mg substrat au temps 0 et 100 pkat/mg à 48h). Les aliquots seront retirés à des intervalles prédéterminés et la réaction sera stoppée en faisant bouillir les échantillons durant 5 minutes [87]. Le pkat (picokatal) est l'unité de mesure d'activité catalytique du système international valant 10^{-12} katal [88].

La constante de vitesse des supports

La constante de vitesse pour les supports pour un temps de saturation de 0,03 minutes (22 fois plus rapide que sur les fines) est tirée de la droite suivante :

$$k_a = \frac{2.3 \log 10}{t_2 - t_1} = \frac{2.3}{t_2 - t_1} = \frac{2.3}{0,03 - 0} = 76,66 \text{ min}^{-1}$$

Le calcul de la constante de vitesse donne :

$$= -76,66 \text{ min}^{-1}$$

Le design du réacteur à lit fluidisé circulant sera réalisé en tenant compte de ces données concernant les billes.

Suite à l'analyse des isothermes d'adsorption et l'étude de la cinétique d'adsorption du PGA sur les fines, nous présentons une section proposant la conception d'un réacteur à lit fluidisé circulant qui pourrait être utilisé pour l'application envisagée.

Design du réacteur à lit fluidisé circulant

Il faut effectuer un traitement de l'eau blanche après un seul recyclage. L'eau fraîche est utilisée dans un premier temps pour produire par exemple une tonne de papier journal. Ensuite, l'eau blanche est réutilisée une seule fois avant de circuler dans le réacteur et ainsi de suite. Le réacteur à lit fluidisé circulant comporte un courant d'entrée et une sortie. Il est donc considéré comme un réacteur tubulaire. Ce type de réacteur comporte un tuyau cylindrique et est normalement opéré à l'état d'équilibre. Dans le cas de ce réacteur il n'y a aucune variation radiale dans la concentration et le réacteur est référé comme un réacteur à écoulement bouchon. Dans le réacteur tubulaire, les réactifs sont continuellement consommés à mesure qu'il y a écoulement dans le réacteur. En modélisant le réacteur tubulaire, nous assumons que la concentration varie continuellement dans la direction axiale à travers le réacteur. Conséquemment, la vitesse de réaction, qui est une fonction de la concentration pour toutes sauf les équations de l'ordre 0, varieront aussi axialement. L'équation générale pour le bilan molaire est donnée par l'équation 4.22 :

$$F_{a0} - F_a + \int_a^V r_a dV = \frac{dN_a}{dt}$$

Pour développer l'équation de design du réacteur tubulaire nous devons diviser (conceptuellement) le réacteur en un nombre de sous-volumes, donc avec chaque sous-volume ΔV , la vitesse de réaction peut être considérée spatialement uniforme. Nous devons nous concentrer maintenant sur le sous-volume qui est localisé à une distance y de l'entrée du réacteur. Nous laissons $F_a(y)$ représenter la vitesse du courant molaire de

A dans le sous-volume à l'emplacement $(y + \Delta y)$. Dans un sous-volume spatialement uniforme ΔV ,

$$\int_{\Delta V} r_a dV = r_a \Delta V \quad \text{Équation A.1}$$

Pour un réacteur tubulaire opérant à l'état d'équilibre :

$$\frac{dN_a}{dt} = 0 \quad \text{Équation A.2}$$

L'équation 6.2 devient :

$$F_a(y) - F_a(y + \Delta y) + r_a \Delta V = 0 \quad \text{Équation A.3}$$

Dans cette expression r_a est une fonction indirecte de y . C'est-à-dire, r_a est une fonction de la concentration des réactifs, qui est une fonction de la position de y dans le réacteur. Le volume ΔV est le produit de l'aire de la section du réacteur et de la longueur du réacteur Δy .

$$\Delta V = A \Delta y \quad \text{Équation A.4}$$

Nous substituons maintenant l'équation 6.3 pour ΔV et puis divisons par Δy pour obtenir :

$$-\left[\frac{F_a(y + \Delta y) - F_a(y)}{\Delta y} \right] = -A r_a \quad \text{Équation A.5}$$

Le terme entre crochets ressemble à la définition de la dérivée :

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right] = \frac{df}{dx} \quad \text{Équation A.6}$$

En prenant la limite comme Δy approche de 0, nous obtenons :

$$-\frac{dF_a}{dy} = -Ar_a \quad \text{Équation A.7}$$

Ou en divisant par -1, nous avons :

$$\frac{dF_a}{dy} = Ar_a \quad \text{Équation A.8}$$

Il est habituellement plus pratique d'avoir le volume du réacteur V plus que la longueur du réacteur y comme variable indépendante. En accord avec ceci, nous devons changer les variables en utilisant la relation $dV=A dy$ pour obtenir une forme de l'équation de design pour un réacteur tubulaire :

$$\frac{dF_a}{dV} = r_a \quad \text{Équation A.9}$$

Le bilan molaire sur l'espèce A pour un réacteur tubulaire est :

$$\frac{dF_a}{dV} = r_a \quad \text{Équation A.10}$$

Pour une réaction de premier ordre, en appliquant l'approximation de pseudo premier ordre pour la réaction du polydmdmac avec le PGA; l'équation de vitesse est donné par l'équation 4.26 :

$$-r_a = k_a C_a$$

Au temps de saturation des billes, le volume du réacteur dépendra de la vitesse à ce temps. v_0 est le débit volumétrique qui est constant. Le débit volumétrique v est constant (L/min), comme c'est le cas pour la plupart des réactions en phase liquide. L'équation reliant le volume du réacteur aux concentrations d'entrée et de sortie de A, la constante de vitesse k_a , et le débit volumétrique v est présentée ici. Pour déterminer finalement le volume du réacteur :

$$\frac{dF_a}{dV} = \frac{d(C_a v_0)}{dV} = v_0 \frac{dC_a}{dV} = r_a \quad \text{Équation A.11}$$

En substituant r_a dans l'équation 4.26 donne :

$$-\frac{v_0 dC_a}{dV} = -r_a = k_a C_a \quad \text{Équation A.12}$$

En réarrangeant, ceci donne :

$$-\frac{v_0}{k_a} \left(\frac{dC_a}{C_a} \right) = dV \quad \text{Équation A.13}$$

En utilisant les conditions à l'entrée du réacteur quand $V=0$, alors $C_a = C_{a0}$:

$$-\frac{v_0}{k_a} \int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a} = \int_0^V dV \quad \text{Équation A.14}$$

Cette équation donne :

$$V = \frac{v_0}{k_a} \ln \frac{C_{a0}}{C_a} \quad \text{Équation A.15}$$

Le volume du réacteur à lit fluidisé circulant en ayant un débit de 34,3L/min est de :

$$V = \frac{34,3 \text{ L/min}}{-76,66 \text{ mol/L min}} \ln \frac{0,0005052 \text{ mol/L}}{0,0000162 \text{ mol/L}} = 1,539 \text{ L} \quad [67]$$

La colonne du réacteur à lit fluidisé circulant a un diamètre intérieur de 6,16 cm. La masse totale des matrices dans le réacteur est de 1,183 kg. Le débit nécessaire pour donner une expansion maximale est de 34,3 L/min. Ceci correspond à la vitesse de 130 RPM utilisée pour l'erenmeyer lors des essais d'isothermes et de cinétique.

Le volume du réacteur de forme cylindrique est donc :

$$\frac{\pi \cdot h}{\text{Aire}} = \frac{1,539E-03m^3}{\pi(0,0308)^2} = 0,516m$$

Ce qui correspond à une hauteur de réacteur de 0,516 m.

Dans ce volume, il y a 1,183 kg de supports, la densité de ces supports est de $8044 \pm 4,1 \text{ kg/m}^3$. En ajoutant le volume des supports,

$$\text{Volumesup} = \frac{1,183kg}{8044kg/m^3} = 0,000147m^3$$

$$\text{Hauteur} = \frac{0,000147m^3}{\pi(0,0308)^2} = 0,0493m$$

Par contre, il y a également le volume de l'espace entre les billes à prendre en compte. Le diamètre d'une bille peut être calculé à partir du ratio du volume par rapport à la surface :

$$D_{sphere} = \frac{6}{a_v}, \text{ donc } a_v = 2000 \quad \text{Équation A.16}$$

Le rayon hydraulique (R_H) équivaut à $\frac{1}{4}$ du diamètre de la colonne du réacteur :

$$R_H = \frac{\varepsilon}{a_v(1-\varepsilon)} \quad \text{Équation A.17}$$

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{1}{a_v R_H}$$

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{1}{2000 * \frac{1}{4} * 0,0616}, \text{ donc } \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} = 0,032$$

Le pourcentage de vide s'avère donc être de 0,032 [89].

$$0,032 \times 0,000147 \text{ m}^3 = 0,00000471 \text{ m}^3$$

$$Hauteur = \frac{0,0000047 \text{ m}^3}{\pi(0,0308)^2} = 0,00158 \text{ m}$$

La hauteur du réacteur s'avère donc être $0,516 + 0,0493 + 0,00158 = 0,567 \text{ m}$.

Le design du réacteur est illustré à la Figure 6.2. La pompe (2) transporte le liquide d'alimentation du réservoir d'eau blanche qui est équipé avec un réchauffeur de 1200 watts. L'eau sort par la valve de contrôle manuelle (7). La colonne de fluidisation est faite de chlorure de vinyle transparent (PVC) (6,16 cm de diamètre et 0,567 mètres de haut). Les billes d'acier inoxydable de 3 mm de diamètre sont initialement empilées dans le bas de la colonne. La tête du réacteur est remplie avec l'eau en surplus et lorsque le moment est venu de procéder au nettoyage des matrices adsorbantes celles-ci sont envoyées dans la tête du réacteur par une augmentation du débit. Le débit initial est de 34,3 L/min pour atteindre la hauteur maximale de 0,567 mètres [24].

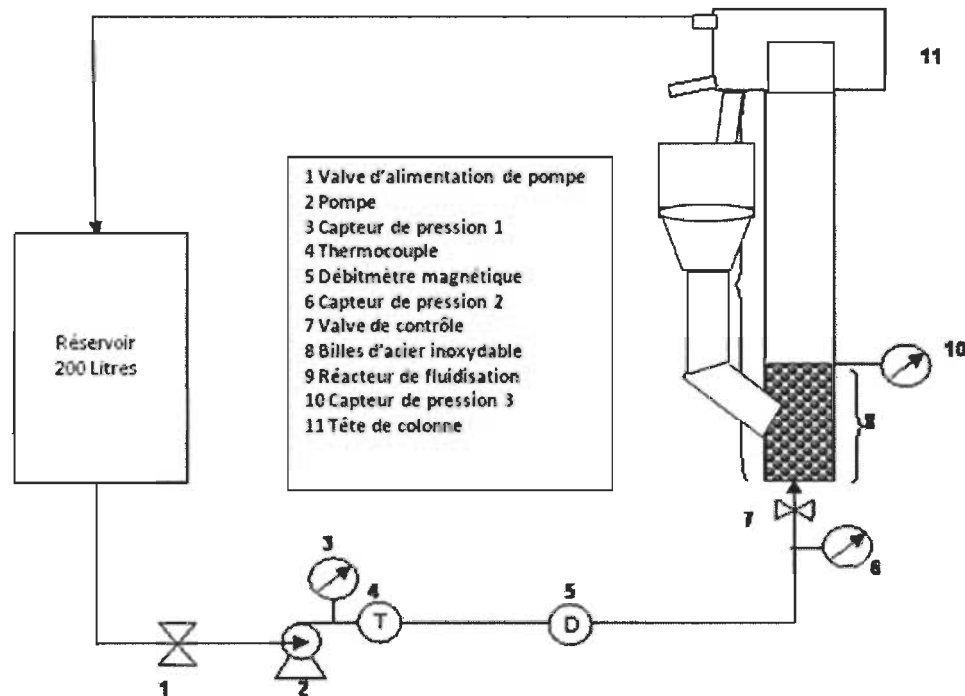


Figure A.2 Réacteur à lit fluidisé circulant final

Le volume occupé par les supports est de $0,000147 \text{ m}^3$ et le volume d'un support s'avère être $1,413 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$.

$$\text{Nombre} = \frac{0,000147 \text{ m}^3}{1,413 \text{ E} - 08 \text{ m}^3} = 10408,078 \text{ billes}$$

Les matrices adsorbantes en acier inoxydable ont 3 mm de diamètre. La densité des billes fabriquées de ce matériau est de $8044 \pm 4,1 \text{ kg/m}^3$ [24]. Ce matériau est un oxyde métallique qui est composé à 65% d'acier. L'acier a un potentiel standard de -0,44 V et est légèrement magnétique. Ce qui signifie que la surface des billes a ce potentiel de -0,44V [85].

La colonne du réacteur à lit fluidisé circulant a un diamètre intérieur de 6,16 cm et une hauteur de 0,567 m. La masse totale des matrices dans le réacteur est de 1,183 kg. Le débit nécessaire pour donner une expansion maximale est de 34,3 L/min.

Le volume du réacteur de forme cylindrique est donc :

$$\pi r^2 h = \pi (0,0308)^2 (0,567) = 1,689 \text{ E} - 03 \text{ m}^3$$

Ce qui correspond à 1689,796 mL. Dans ce volume, il y a 1,183 kg de supports.

Dans 50 mL, il y aura 0,0350 kg de supports. Ceci correspond à $4,351 \text{ E} - 06 \text{ m}^3$.

$$\text{Le volume d'une matrice adsorbante : } \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{4\pi (0,0015)^3}{3} = 1,413 \text{ E} - 08 \text{ m}^3$$

$$\text{La surface d'une matrice adsorbante : } 4\pi r^2 = 4\pi (0,0015)^2 = 2,8274 \text{ E} - 05 \text{ m}^2$$

$$\text{Donc, } \frac{4,351 \text{ E} - 06 \text{ m}^3}{1,413 \text{ E} - 08 \text{ m}^3} = 307,925 \text{ billes (307 billes) dans 50 mL.}$$

$$\text{La masse d'une matrice est : } 8044 \text{ kg/m}^3 * 1,413 \text{ E} - 08 \text{ m}^3 = 0,113 \text{ g}$$

$$\text{La surface spécifique est donc : } 2,8274 \text{ E} - 05 \text{ m}^2 / 0,113 \text{ g} = 2,502 \text{ E} - 04 \text{ m}^2/\text{g}$$

Pour le réacteur en cuvette, la surface disponible des matrices est :

$$2,502 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{g} * 35 \text{ g} = 0,00876 \text{ m}^2$$

Les fines ont une surface spécifique de $12,9 \text{ m}^2/\text{g}$ et il y a présence de $0,1 \text{ g}$ de fines. Les fines ont donc une surface de $1,29 \text{ m}^2$.

Par contre les fines ont un potentiel de -20 mV et les matrices -440 mV . Le polydadmac qui est adsorbé sur les fines a une concentration de $0,001 \text{ eq/L}$. Celui qui sera fixé sur les matrices adsorbantes sera de concentration plus élevée ($0,022 \text{ eq/L}$). Le potentiel des supports est 22 fois plus négatif que les fines.

Les fines adsorberaient 6,71 fois plus de PGA que les supports en raison de leur nombre plus élevé. Par contre, les supports sont 22 fois plus adsorbants que les fines, ce qui résulterait en une adsorption préférentielle sur les matrices si les deux matériaux seraient mis en présence dans un réacteur.

La comparaison avec le réacteur en cuvette est la suivante :

$$\frac{10408078 \text{ billes}}{307,925 \text{ billes}} = 33,801$$

Pour 307,925 billes, il y a $14,9 \text{ ppm}$ d'adsorbé sur les billes dans le réacteur. Pour ce qui est du réacteur à lit fluidisé circulant :

$$ppm_{\text{réacteur}} = 14,9 * 33,801 = 503,63 \text{ ppm}$$

Le débit du réacteur est de $0,571 \text{ L/s}$ et si l'effluent contient 100 ppm de PGA, alors,

$$\frac{503,63 \text{ ppm}}{100 \text{ ppm}} = 5,036 \text{ alors } 0,571 \text{ L/s} * 5,036 = 2,876 \text{ secondes}$$

Après 2,088 secondes, les supports seront saturés de PGA dans le réacteur à lit fluidisé circulant. La hauteur des supports et espaces ensemble : $0,0509 \text{ m}$

$$Volume = \pi (0,0308)^2 0,0509 \text{ m} = 0,00015 \text{ m}^3$$

L'extension de la colonne dans la tête aura une hauteur de 0,0509 m et pour pousser les billes hors du réacteur le débit devra être augmenté à 37,379 L/min pour une période de 0,258 secondes.

Le tube qui envoie l'eau blanche traitée vers le réservoir (0,571 L/s) a une dimension de 0,522 cm de diamètre. La tête cylindrique a un volume de 1 Litre.

Le tube qui fait descendre les billes dans le réservoir de traitement des billes a un diamètre de 3,568 cm et une longueur de 20 cm.

Le traitement des billes a lieu dans un contenant cylindrique de $0,000393 \text{ m}^3$. Le diamètre du cylindre est de 10 cm et sa hauteur de 5 cm. Une trappe retient les billes dans le contenant pendant le traitement. Lorsque celui-ci est terminé la trappe est ouverte vers un conduit qui rétrécit (trapèze) pour atteindre un diamètre de 6,16 cm et une longueur de 5 cm. Les tuyaux subséquents sont de même diamètre pour se rendre jusque dans le bas du réacteur.

BIBLIOGRAPHIE A

- 84 Finsgar, M., Fassbender, S., Hirth, S., Milosev, I. (2009). «Electrochemical and XPS study of polyethyleneimines of different molecular sizes as corrosion inhibitors for AISI 430 stainless steel in near-neutral chloride media», *Materials chemistry and physics*, 116, pp.198-206

- 85 Lenntech Uniform resource location
<http://www.lenntech.fr/periodique/elements/fe.htm>

- 86 Gabriel, S., Jérôme, R., Jérôme, C. (2010). «Cathodic electrografting of acrylics :From fundamentals to functional coatings», *Progress in polymer science*, 35, pp. 113-140

- 87 Bonnin, E., Le Goff, A., Van Alebeek, G.-J.W.M., Voragen, A.G.J., Thibault, J.-F. (2003). «Mode of action of fusarium monoliforme endopolygalacturonase towards acetylated pectin», *Carbohydrate polymers*, 52, pp.381-388

- 88 Wiktionnaire, Le dictionnaire libre Uniform resource Location
<http://fr.wiktionary.org/wiki/picokatal#fr>

- 89 Harris, D, K., Cahela, D.R., Tatarchuk, B.J. (2001). «Wet layup and sintering of metal-containing microfibrous composites for chemical processing opportunities», *Composites:Part A*, 32, pp.1117-1126